



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

**KATALYTICKÁ OXIDACE VOC NA KOMERČNĚ
DOSTUPNÝCH KATALYZÁTORECH**

CATALYTIC OXIDATION OF VOC ON COMMERCIALY AVAILABLE CATALYSTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Osička

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vladimír Brummer

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav procesního inženýrství
Student:	Bc. Tomáš Osička
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Procesní inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Vladimír Brummer
Akademický rok:	2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Katalytická oxidace VOC na komerčně dostupných katalyzátorech

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Diplomová práce bude pojednávat o snižování emisí těkavých uhlovodíků (VOC) s využitím katalytické oxidace. Práce bude rozdělena na rešeršní část a experimentální činnost na postavené poloprovozní jednotce pro katalytickou oxidaci. Úkolem studenta bude v teoretické části popsat ve všeobecnosti technologie odstraňování VOC a hlouběji se pak věnovat technologii katalytické oxidace. Student popíše průmyslové aplikace, kde se již využívá katalytická oxidace, případně průmyslové aplikace, kde by bylo možné přejít z termické oxidace na katalytickou. Teoreticky bude popsáno měření kinetiky v průtočných reaktorech. Experimentální část bude skládat z kinetických měření oxidačních reakcí - odstraňování v praxi využívaných VOC na komerčně dostupných katalyzátorech.

Cíle diplomové práce:

- Popis technologií odstraňování VOC s hlavním zaměřením na katalytickou oxidaci
- Shrnutí emisních limitů pro VOC
- Teoretický popis kinetických měření oxidačních reakcí v průtočných reaktorech
- Popis průmyslových aplikací, kde se již využívá katalytická oxidace případně průmyslových aplikací, kde by bylo možné přejít z termické oxidace na katalytickou
- Kinetická měření (stanovení aktivační energie a předexponenciálního faktoru, výběr rychlostní rovnice) pro vybrané běžně v praxi používané rozpouštědla (VOC) na komerčních katalyzátorech s využitím poloprovozní jednotky

Seznam literatury:

HECK, Ronald M, Robert J FARRAUTO a Suresh T GULATI. Catalytic air pollution control: commercial technology. 3rd ed. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2009, xxi, 522 p. ISBN 04-702-7503-0.

HAYES, R. E. a S.T. KOLACZKOWSKI. Introduction to catalytic combustion. Amsterdam: Gordon and Breach, c1997, xxxi, 681 s. ISBN 90-569-9092-6.

VYHLÁŠKA ze dne 21. listopadu 2012 o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: 415/2012. 2012.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Hlavním tématem této diplomové práce je katalytická oxidace, která patří mezi moderní technologie pro odstraňování emisí VOC a CO z odpadních vzdušín.

V úvodu této práce jsou definovány základní pojmy. Poté jsou shrnuty legislativní požadavky spojené s emisemi VOC, emisní limity a jejich podmínky. Dále jsou stručně popsány destruktivní i nedestruktivní metody odstraňování VOC z odpadních plynů. Zvýšená pozornost je věnována katalytické oxidaci jakožto hlavnímu tématu práce. Byly vyhledány průmyslové aplikace, kde je využívána metoda katalytické oxidace.

Další kapitola se věnuje teoretickému rozboru kinetiky katalyzovaných oxidačních reakcí. Nejprve jsou popsány základní typy chemických reaktorů, dále materiálová bilance a reakční rychlosti pro izotermní a adiabatický reaktor.

V experimentální části byly shrnuty výsledky vykonaných kinetických měření na poloprovozní katalytické jednotce pro běžně používaná organická rozpouštědla (VOC) s využitím komerčně dostupných katalyzátorů. Byly stanoveny předexponenciální faktory a aktivační energie na sypaných katalyzátorech EnviCat VOC-5565 a EnviCat 55068 pro látky etanol, toluen a aceton. Dále byly změřeny „light-off“ křivky pro tyto látky a metan pro sypaný katalyzátor EnviCat 55068 a monolitický katalyzátor Purelyst PH-304.

KLÍČOVÁ SLOVA

Katalytická oxidace, oxidace VOC, emisní limity, kinetika, katalyzátor, rozpouštědlo, pilotní jednotka, light-off křivky

ABSTRACT

The main topic of this thesis is a catalytic oxidation which belongs to a group of modern technologies for removing emission of CO and VOC from waste air.

In the introduction of this thesis, the basic concepts are defined. Further the legislative requirements associated with VOC emissions, emission limits and conditions are summarized. Described destructive and non-destructive methods for removing VOCs from waste gases are also briefly described. Increased attention is paid to the catalytic oxidation as the main theme of the thesis. It was searched for industrial applications where the catalytic oxidation is used.

Another chapter is devoted to the theoretical analysis of kinetics of catalytic oxidation reactions. Firstly, the basic types of reactors are described and also material balance and reaction rate for the isothermal and adiabatic reactor.

In the experimental part results of performed kinetic measurements on a pilot unit for catalytic commonly used organic solvents (VOCs) using commercially available catalysts were summarized. Pre-exponential factors and activation energies for sprinkling catalysts EnviCat VOC-5565 and EnviCat 55068 for substances ethanol, toluene and acetone were determined. "Light-off" curves for these substances and methane were measured and on sprinkled catalyst EnviCat 55068 and on monolithic catalyst Purelyst PH-304.

KEYWORDS

Catalytic oxidation, VOC oxidation, emission limits, kinetics, catalyst, solvent, pilot unit, light-off curves

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

OSIČKA, T. *Katalytická oxidace VOC na komerčně dostupných katalyzátorech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 89 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Vladimír Brummer.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci „Katalytická oxidace VOC na komerčně dostupných katalyzátorech“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Vladimíra Brummera a uvedl jsem v seznamu literatury všechny použité literární a odborné zdroje.

V Brně dne:

.....
Bc. Osička Tomáš

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval panu Ing. Vladimíru Brummerovi za odbornou pomoc při tvorbě diplomové práce, ochotu při jejím zpracování a poskytnutí kvalitních literárních zdrojů. Poděkování patří také rodině za podporu během studií na vysoké škole.

Tato práce vznikla za podpory a na přístrojovém vybavení NETME Centre, regionálního výzkumného a vývojového centra vybudovaného z finančních prostředků Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace v rámci projektu NETME Centre (Nové technologie pro strojírenství), Reg. č.: CZ.1.05/2.1.00/01.0002 a podporovaného v navazující fázi udržitelnosti prostřednictvím projektu NETME CENTRE PLUS (LO1202) za finančního přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu “Národní program udržitelnosti I”.

OBSAH

1	ÚVOD	10
2	DEFINICE POJMŮ	11
2.1	VOC (VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS).....	11
2.2	TOC (TOTAL ORGANIC CARBON)	11
2.3	„LIGHT-OFF“ KŘIVKY	12
3	EMISNÍ LIMITY VOC	13
3.1	SPECIFICKÉ EMISNÍ LIMITY	14
3.1.1	<i>Odmašťování a čištění povrchů</i>	15
3.1.2	<i>Chemické čištění a aplikace nátěrových hmot</i>	15
3.1.3	<i>Automotivní nátěry</i>	16
3.2	POTENCIÁLNÍ ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ VOC.....	17
4	PŘEHLED ZPŮSOBŮ ODSTRAŇOVÁNÍ VOC	18
4.1	DESTRUKTIVNÍ METODY	18
4.1.1	<i>Termická oxidace</i>	18
4.1.2	<i>Katalytická filtrace</i>	20
4.1.3	<i>Biofiltrace</i>	20
4.2	NEDESTRUKTIVNÍ METODY.....	22
4.2.1	<i>Absorpce</i>	22
4.2.2	<i>Adsorpce</i>	22
4.2.3	<i>Kondenzace</i>	23
4.2.4	<i>Membránová separace</i>	24
5	KATALYTICKÁ OXIDACE	25
5.1	PRINCIP KATALYTICKÉ OXIDACE	25
5.1.1	<i>Rekuperativní katalytická oxidace</i>	26
5.1.2	<i>Regenerativní katalytická oxidace</i>	26
5.2	KATALYZÁTORY	27
5.3	DEAKTIVACE KATALYZÁTORU	27
5.4	VÝHODY A NEVÝHODY KATALYTICKÉ OXIDACE.....	28
6	PRŮMYSLOVÉ APLIKACE KATALYTICKÉ OXIDACE	29
7	KINETIKA KATALYTICKÉ OXIDACE	31
7.1	ZÁKLADNÍ TYPY CHEMICKÝCH REAKTORŮ	31
7.1.1	<i>Reaktory dle způsobu průtoku</i>	31
7.1.2	<i>Reaktory dle typu toku</i>	31
7.1.3	<i>Reaktory dle výměny tepla s okolím</i>	31
7.2	MATERIÁLOVÁ BILANCE – PRŮTOČNÝ REAKTOR S PÍSTOVÝM TOKEM	32
7.3	REAKČNÍ RYCHLOST	34
7.3.1	<i>Reakční rychlost – izotermní reaktor</i>	34
7.3.2	<i>Reakční rychlost – adiabatický reaktor</i>	34
7.3.3	<i>Reakční rychlost a vliv teploty</i>	35
7.4	OXIDAČNÍ ROVNICE	36

8	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
8.1	POUŽITÉ PŘÍSTROJE, CHEMIKÁLIE A PROGRAMY	37
8.1.1	<i>Použité přístroje</i>	37
8.1.2	<i>Použité chemikálie.....</i>	38
8.1.3	<i>Katalytická jednotka.....</i>	38
8.1.4	<i>Použité katalyzátory</i>	39
8.1.5	<i>Použité programy.....</i>	42
8.2	POPIS MĚŘENÍ.....	43
8.2.1	<i>Kinetická měření</i>	44
8.2.2	<i>Měření „light-off“ křivek</i>	45
9	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	46
9.1	TLAKOVÁ ZTRÁTA SYPANÉHO LOŽE	46
9.2	KINETICKÁ MĚŘENÍ	47
9.2.1	<i>Měření kinetiky pro částečně poškozený sypaný katalyzátor</i>	47
9.2.2	<i>Měření kinetiky pro nový sypaný katalyzátor.....</i>	51
9.3	„LIGHT-OFF“ KŘIVKY	55
9.3.1	<i>„Light-off“ křivky – sypaný katalyzátor.....</i>	55
9.3.2	<i>„Light-off“ křivky – monolitický katalyzátor</i>	59
9.3.3	<i>„Light-off“ křivky - porovnání.....</i>	64
10	ZÁVĚR.....	66
11	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	68
12	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	72
13	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	74
14	SEZNAM TABULEK	75
15	SEZNAM PŘÍLOH	76
16	PŘÍLOHY	77
16.1	PŘÍLOHA Č. 1: TECHNOLOGICKÉ SCHÉMA POLOPROVOZNÍ KATALYTICKÉ JEDNOTKY	77
16.2	PŘÍLOHA Č. 2: DATASHEET SYPANÉHO KATALYZÁTORU ENVICAT VOC-5565	79
16.3	PŘÍLOHA Č. 3: DATASHEET SYPANÉHO KATALYZÁTORU ENVICAT 55068 SPH 4-6MM	83
16.4	PŘÍLOHA Č. 4: DATASHEET MONOLITICKÉHO KATALYZÁTORU PURELYST PH-30485	85

1 ÚVOD

Především průmyslová revoluce spustila koloběh využívání přírodních zdrojů a s tím spojeným výrazným znečišťováním životního prostředí. Výrazný rozvoj průmyslu a chemické výroby společně s rozmachem motorizmu způsobili výrazné zhoršení stavu nejen ovzduší. Výsledkem zhoršených životních podmínek byl pozvolný nárůst legislativních požadavků na nejrůznější potenciální zdroje znečištění, ty se nadále zpřísňují a nutí společnosti zabývajících se dodávkami těchto zařízení nejen k vývoji dokonalejších metod a to nejen s pohledu technické funkčnosti, ale také ekonomické únosnosti, kterou požadují provozovatelé.

V České republice jsou emisní limity VOC v současné době řízeny vyhláškou 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona

o ochraně ovzduší a jsou zde uvedeny specifické emisní limity. Tato vyhláška je podřízena zákonu 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší. Obecně je nutno se při práci v tomto odvětví věnovat zvýšenou pozornost legislativě, protože je v neustálém vývoji společně s moderními technologiemi.

Tato diplomová práce se věnuje technologiím pro odstraňování těkavých organických látek (VOC). Jejím hlavním tématem je katalytická oxidace, jakožto moderní metoda splňující vysoké legislativní nároky a zároveň snižující provozní náklady s porovnáním například s termickou oxidací při provozu na vhodné koncentrační úrovni VOC v odpadní vzdušině.

Těkavé organické látky se uvolňují především při použití a výrobě barev, rozpouštědel nebo čistících prostředků. Omezení výroby těchto produktů není možné, je proto potřeba soustředit se na sekundární opatření pro zneškodňování takovýchto škodlivých emisí. Výrazným posunem ke snížení znečištění VOC ovšem přispěl také rozvoj a používání vodou ředitelných barev.

Těkavé organické látky mohou na organismus působit toxicky nebo dokonce karcinogenně, velmi záleží na konkrétní látce a její koncentraci.

Kromě sledování emisí u potenciálních zdrojů znečištění je nutné si uvědomit, že imise v ovzduší pocházejí také z dalších zdrojů, které legislativa prozatím nemůže tak účinně řešit. V současné době je připravována novela zákona, která by umožňovala kontrolu topenišť na tuhá paliva v obytných domech, které patří k výrazným znečišťovateli. Dále kontrola a omezení fugitivních emisí jsou také velmi problematické.

Cílem této práce bylo vytvořit ucelený přehled technologií pro odstraňování VOC s důrazem na katalytickou oxidaci, shrnout emisní limity v této oblasti. Byly dohledány průmyslové aplikace, kde se již katalytická oxidace využívá, nebo by bylo možné ji efektivně využívat. Byla teoreticky popsána kinetická měření oxidačních reakcí v průtočných reaktorech a provedena kinetická měření na poloprovodní experimentální jednotce katalytické oxidace. Byly stanoveny aktivační energie a předexponenciální faktory pro běžně využívaná rozpouštědla (VOC) s využitím komerčně dostupných katalyzátorů.

2 DEFINICE POJMŮ

Tato úvodní kapitola má za úkol definovat základní pojmy vyskytující se v dalším textu diplomové práce.

2.1 VOC (Volatile Organic Compounds)

Zkratka VOC (z anglického *Volatile Organic Compounds*) jsou těkavé organické látky. Jsou definovány pomocí českého zákona o ochraně ovzduší 201/2012 [1] a UNECE (*United Nations Economic Commission for Europe*) v článku 1 a bodě 9 [2].

VOC jsou významné polutanty, které produkuje mnoho technologických zařízení [3].

Definice pomocí zmíněného zákona 201/2012:

„Těkavou organickou látkou (VOC) jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou metanu, která při teplotě 20 °C má tlak par 0,01 kPa nebo více nebo má odpovídající těkavost za konkrétních podmínek jejího použití“ [1].

Definice dle UNECE:

„Těkavé organické látky (VOC), značí organické látky antropogenního původu jiné než metan, které mohou reagovat s oxidy dusíku za přítomnosti slunečního záření“ [2].

Metan není mezi VOC zařazen hned z několika důvodů. Jeho původ je přírodní (vyskytuje se ve volné přírodě). Jeho chemické vlastnosti se liší (od VOC). Jeho fotochemická oxidační aktivita je nízká. Je monitorován společně s dalšími skleníkovými plyny. (Průběh troposférických reakcí) [3].

2.2 TOC (Total Organic Carbon)

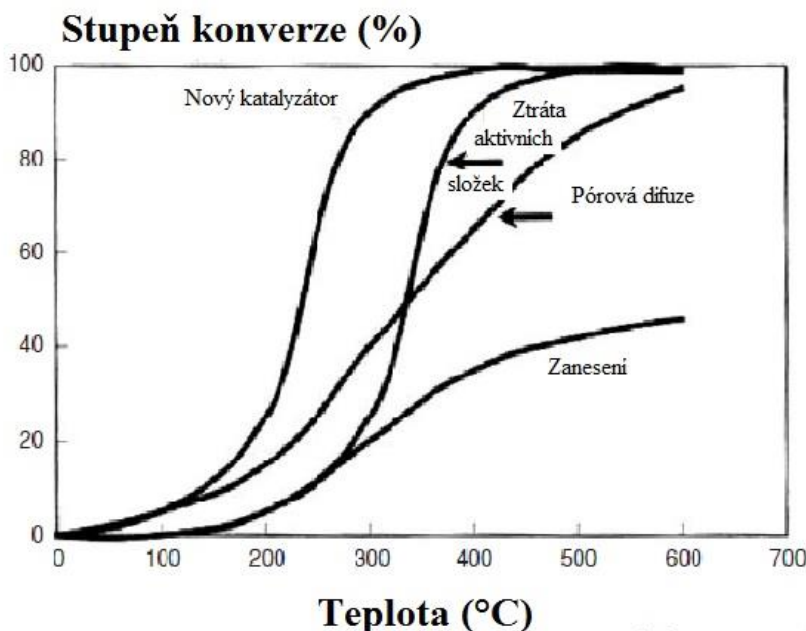
Českým ekvivalentem TOC je spojení „celkový organický uhlík“. Udává koncentraci uhlíku ve VOC. Jednotlivé VOC jsou přepočteny na atomy uhlíku a vyjádřeny jako suma všech polutantů. Vyjadřuje se nejčastěji jako hmotnostní podíl uhlíku v daném množství vzorku, např. [mg C/Nm³] v [4].

TOC bývá velmi často využíváno pro určování úrovně znečištění vod.

Mimo VOC a TOC se běžně u odpadních plynů sleduje další velké množství nebezpečných látek (např.: SO₂, NO_x, HCl, HF, těžké kovy, nebo TZL). Tyto látky ovšem nejsou tématem práce a proto jim dále nebude věnována zvýšená pozornost [4].

2.3 „Light-off“ křivky

Jedná se o závislosti stupně konverze na teplotě v reaktoru obvykle u katalyzovaných reakcí. Umožňuje předpovídat chování reakce v závislosti na teplotě. Tvar křivky výrazně ovlivňuje jak složení vzdušiny (koncentrace oxidujících látek), tak použitý katalyzátor. Podle průběhu „light-off“ křivek lze také vypožorovat případné mechanismy deaktivace katalyzátoru. Jak je naznačeno na obrázku 1 dále [5].



Obr. 1 „Light-off“ křivky-deaktivace [6]

Pomocí „light-off“ křivek můžeme odečíst také hodnoty T50 nebo T90 definující teplotu při které dojde ke konverzi 50 resp. 90 %. Tyto údaje reprezentují míru aktivity daného katalyzátoru, jsou závislé také na podmínkách měření (průtok vzdušiny, koncentrace VOC případně úroveň inhibice katalyzátoru).

3 EMISNÍ LIMITY VOC

Emisní limity se dají chápat jako legislativní nástroj pro udržování kvality životního prostředí. Vzhledem k tématu práce bude věnována pozornost výhradně zákonům týkajícím se ochrany ovzduší. Především pak zákonu 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší a vyhlášce 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečištění a jejím zjištění a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. Vzhledem k tématu práce se další řešerše legislativy věnuje výhradně VOC.

Listina základních práv a svobod v článku 35 udává, že: „Každý má právo na příznivé životní prostředí [7].“

Různé VOC mají odlišné účinky na okolí a živý organismus. Pokud bychom se pokusili jejich negativní vlivy kvantifikovat, zjistíme, že poškozují stratosférickou ozonovou vrstvu a posilují skleníkový efekt. Řada z nich je karcinogenních a toxických. Mohou také negativně ovlivňovat vegetaci. Zpomalit její rozvoj a vývin kořenových systémů [3].

Zákon 201/2012 Sb. vychází z následujících směrnic Evropského parlamentu a Rady:

- 2008/50/ES ze dne 21. května 2008 o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu
- 2004/107/ES ze dne 15. prosince 2004 o obsahu arsenu, kadmia, rtuti, niklu a polycyklických aromatických uhlovodíků ve vnějším ovzduší
- 2001/81/ES ze dne 23. října 2001 o národních emisních stropcích pro některé znečišťující látky.
- 2000/76/ES ze dne 4. prosince 2000 o spalování odpadů
- 2001/80/ES ze dne 23. října 2001 o omezení emisí některých znečišťujících látek do ovzduší z velkých spalovacích zařízení
- 2004/42/ES ze dne 21. dubna 2004 o omezování emisí těkavých organických sloučenin vznikajících při používání organických rozpouštědel v některých barvách, lacích a výrobcích pro opravy nátěru vozidel a o změně směrnice 1999/13/ES
- 2009/30/ES ze dne 23. dubna 2009, kterou se mění směrnice 98/70/ES, pokud jde o sledování a snížení emisí skleníkových plynů
- 2010/75/EU ze dne 24. listopadu 2010 o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezení znečištění) [1].

Zákon 201/2012 Sb. upravuje:

- a) přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší,
- b) způsob posuzování přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší a jejich vyhodnocení,
- c) nástroje ke snižování znečištění a znečišťování ovzduší,
- d) práva a povinnosti osob a působnost orgánů veřejné správy při ochraně ovzduší,
- e) práva a povinnosti dodavatelů pohonných hmot a působnost orgánů veřejné správy při sledování a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot v dopravě [1].

Dále udává, že emisní limity musí být splněny na každém průduchu nebo výduchu.

Konkrétní hodnoty emisních limitů jsou uvedeny ve vyhlášce o přípustné úrovni znečištění č. 415/2012 Sb. [4]. Definiuje způsoby, podmínky i pravidelnost (intervaly) měření emisí. Dále jsou zde uvedeny požadavky na kvalitu paliv pro jednotlivé zdroje nebo podmínky provozu zařízení. Metody výpočtu provozních hodnot a další náležitosti uvedené v úvodních ustanoveních [4].

Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje (tepelný výkon více než 50 MW) jsou rozděleny dle druhu paliva (pevné, biomasa, rašelina, kapalné, zkapalněný plyn, plynné atd.) a také jmenovitého tepelného výkonu (50 – 100 MW, 100 - 300 MW, více než 300 MW). Menší zařízení (0,3 – 50 MW) analogicky. U těchto zařízení jsou sledovány emise VOC a CO.

Příloha 5 uvádí specifické emisní limity, emisní stropy, a technické podmínky provozu stacionárních zdrojů využívajících organických rozpouštědel. Způsob provedení roční hmotné bilance těkavých organických látek [4].

Příloha 7 upřesňuje, že emisní limity se udávají za normálních podmínek (101,325 kPa, 0 °C) a ve vlhkém plynu [4].

Emisní limity oxidu uhelnatého (CO) jsou v této vyhlášce také specifikovány. Rešerše legislativy se jim blíže nevěnuje.

3.1 Specifické emisní limity

Specifické limity mohou být definovány zákonem pro určitý provoz a nesmí být vyšší nebo stejné než limity dané prováděcím právním předpisem [1].

Nakládání s těkavými organickými látkami upravuje blíže 6. Část § 21 415/2012 Sb. V úvodní části dělí VOC do tří základních skupin:

- a) těkavé organické látky, klasifikovány jako karcinogenní, mutagenní a toxické mimo benzín,
- b) halogenované těkavé organické látky, kterým jsou přiřazeny věty o nebezpečnosti H341 nebo H351,
- c) ostatní [4].

Emisní limity jsou rozděleny dle spotřeby rozpouštědel/VOC/práškových plastů, kterou se rozumí celkové vstupní množství do zdroje za kalendářní nebo běžný rok. Snížené o všechna regenerované tytéž látky pro další použití.

Jako příklad jsou v dalších podkapitolách uvedeny vybrané tabulky specifických emisních limitů z [4].

Součástí vyhlášky 415/2012 Sb. Jsou také emisní limity CO, které je možné likvidovat pomocí katalytické oxidace. Ty se vztahují k různým vtažným podmínkám rozdělených do kategorií a, b, c. Specifické emisní limity jsou charakterizovány v části „Specifické emisní limity a technické podmínky provozu“ [4].

Rešerše emisních limitů se z důvodu zaměření celé práce věnuje výhradně emisím VOC.

3.1.1 Odmašťování a čištění povrchů

Tab. 1 Emisní limity odmašťování a čištění povrchů [4]

Činnost	Projektovaná spotřeba org. rozpouštědel [t/rok]	Emisní limity		
		VOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	Hm. tok [g/h]
Odmašťování a čištění povrchů prostředky s obsahem těkavých org. látek podle § 21	> 1 - 5	20 (2) ^b	15	100 (10) ^b
	> 5	20 (2) ^b	10	100 (10) ^b
		TOC [mg/m ³]	VOC ^a [%]	
Odmašťování a čištění povrchů prostředky s obsahem těkavých org. látek které nejsou uvedeny pod kódem 2.1.	> 2 - 10	75 ^c	20	
	> 10	50 ^c	15	

a) Podíl hmotnosti fugitivních emisí a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel.

b) Platí pro stacionární zdroje používající organická rozpouštědla s obsahem těkavých organických látek podle § 21 písm. a).

c) Emisní limit se neuplatňuje v případě, že jsou při provozu zdroje používány výhradně čisticí prostředky, jejichž průměrný obsah organických rozpouštědel nepřesahuje 30 % hmotnostních.

3.1.2 Chemické čištění a aplikace nátěrových hmot

Tab. 2 Emisní limity chemického čištění a aplikace nátěrových hmot [4]

Činnost	Projektovaná spotřeba org. rozpouštědel [t/rok]	Emisní limity	
		VOC ^a [g/kg]	
Chemické čištění	> 0	20	
		TOC ^b [g/m ²]	VOC ^c [%]
Nanášení nátěrových hmot	0,6 - 5	90	-
	> 5	60	20
		TOC [mg/m ³]	VOC ^c [%]
Nátěry dřevěných povrchů	0,6 - 5	100	-
	> 5	50 ^d (75) ^e	20
		TOC [mg/m ³]	VOC ^c [%]
Přestříkávání vozidel	> 0,5	50 ^f	25 ^f

a) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek a celkové hmotnosti vyčištěného a vysušeného výrobku.

b) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek vyjádřených jako TOC a celkové velikosti plochy finálního výrobku opatřeného nátěrem bez ohledu na počet aplikovaných nátěrů.; Nelze-li technicky a ekonomicky dosáhnout stanoveného hodnoty emisního limitu v g/m², nebo pokud technicky nelze stanovit velikost upravovaného povrchu, nesmí být překročen emisní limit TOC 50 mg/m³ v žádném z výdechů pro odpadní plyn z jednotlivých prostorů - nanášení, vytěkání, sušení, vypalování.

Katalytická oxidace VOC na komerčně dostupných katalyzátorech

- c) Podíl hmotnosti fugitivních emisí a hmotnosti vstupních organických rozpouštědel.
- d) Platí pro sušící procesy.
- e) Platí pro proces nanášení nátěrových hmot.
- f) Emisní limit se neuplatňuje v případě nanášení nátěrů na silniční a kolejová vozidla nebo na jejich části prováděné jako součást oprav, konzervace nebo dekorace vozidla mimo původní výrobní zařízení jsou-li při provozu zdroje používány výhradně vybrané výrobky uvedené v části I kategorii B přílohy č. 7, splňující limitní hodnoty obsahu VOC stanovené pro tyto výrobky v bodu 2. části II přílohy č. 7.

3.1.3 Automotivní nátěry

Tab. 3 Emisní limity automotivních nátěrů [4]

Činnost	Roční produkce [ks]	VOC ^a [g/m ²]
Nátěry nových osobních automobilů	≤ 5000 samonosních karosérií nebo > 3500 karosérií upevněných na podvozek	90
	> 5000	45
Nátěry nových kabin nákladních automobilů a dodávek	≤ 5000	65
	> 5000	55
Nátěry nových nákladních automobilů	≤ 2500	90
	> 2500	70
Nátěry nových autobusů, trolejbusů a kolejových vozidel	≤ 2000	90
	> 2000	70

a) Podíl hmotnosti emisí těkavých organických látek a celkové plochy výrobku. Hodnota podílu je vztažena na všechny fáze procesu provozovaného ve stejném zařízení elektroforetickým nanášením nebo jakýmkoli jiným typem procesu aplikace nátěrových hmot, včetně konečné konzervace voskem a leštění vrchního nátěru, včetně použití organických rozpouštědel k čištění provozního zařízení.;

Nelze-li této hodnoty dosáhnout, potom nesmí být překročen emisní limit TOC 50 mg/m³.

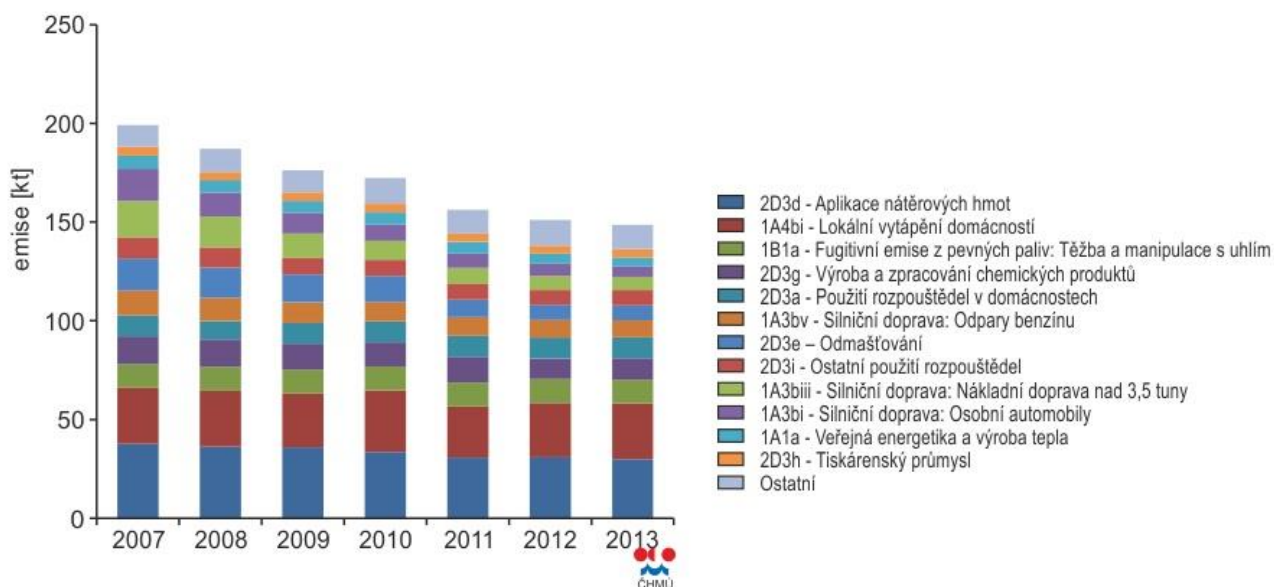
3.2 Potenciální zdroje znečištění VOC

V provozu se jako významné zdroje znečištění těkavými látkami označují především sklady chemikálií, lakovny, tiskárenské provozy, povrchové úpravy a automobilový průmysl (benzen) [8].

Český hydrometeorologický ústav každoročně zveřejňuje bilanci naměřených emisí, mimo jiné i VOC a umožňuje tak sledovat vývoj v této oblasti. Na obrázku 2 jsou znázorněny zdroje znečištění VOC v rámci ČR a jejich podíl na celkové produkci VOC v letech 2007 až 2013. Z grafu je patrné, že nejvýrazněji se na emisích VOC podílí průmyslové odvětví aplikace nátěrových hmot, toto odvětví je limitováno emisemi z kapitoly 3.1 a kontrolováno úřady. Zatímco druhý největší podíl (19 %), který mají zdroje lokálního vytápění vinou nedokonalého spalování. Na kontrolu emisí z těchto zdrojů neexistuje v současnosti právní nástroj [8].

Na klesajícím vývoji emisí VOC v letech 2007 až 2013 je výrazně podepsáno především rozšíření využití produktů s nižším obsahem rozpouštědel (vodou ředitelné barvy nebo práškové plasty). Průběžné obnovování vozového parku způsobuje postupné ubývání emisí VOC z tohoto odvětví [8].

Výrazný vliv na imisní stav mají taky fugitivní emise¹. Jejich kontrola je ovšem v praxi velmi problematická.



Obr. 2 Vývoj emisí VOC v ČR [8]

¹ Fugitivní emise – část emisí, které se uvolňují do atmosféry jinou cestou než komínem (výduchem).

4 PŘEHLED ZPŮSOBŮ ODSTRAŇOVÁNÍ VOC

V praxi již bylo vyvinuto několik technických způsobů pro snižování emisí látek VOC. Přičemž metody se liší jak svou podstatou, použitelností při určitých podmínkách (teploty, koncentrace polutantu, kapacita aj.), tak investičními náklady. Volba vhodné metody na snižování emisí VOC záleží právě na těchto parametrech a ekonomických možnostech. Způsoby odstraňování VOC z průmyslových odpadů lze dělit na dvě hlavní skupiny:

Nedestruktivní metody, kde dochází k zachytávání látek a jejich oddělení. Látky odebrané tímto způsobem zůstávají stále ve stejné formě [9].

- termická oxidace,
- katalytická oxidace,
- biofiltrace,
- fotokatalytická oxidace,
- katalytická filtrace.

Destruktivní metody, při kterých jsou VOC zničeny. Při jejich oxidaci se uvolňuje významné množství tepla, které je možno využít [9].

- absorpce,
- adsorpce,
- kondenzace,
- membránová separace.

Stručná charakteristika vybraných metod pro snižování emisí VOC je součástí této kapitoly.

4.1 Destruktivní metody

V této podkapitole budou popsány vybrané destruktivní metody pro likvidaci emisí VOC. Katalytická oxidace, spadající do této kategorie, jakožto hlavní téma této diplomové práce bude samostatně popsána v kapitole 5 Katalytická oxidace.

4.1.1 Termická oxidace

Jedná se o přímé spalování (oxidaci) VOC. Dochází k reakci VOC převážně na vodu (H_2O) a oxid uhličitý (CO_2) [10].

Teploty při termické oxidaci se pohybují nad hranicí 800 °C. U nízkoteplotní oxidace bývá využíván katalyzátor. Více v kapitole 5 Katalytická oxidace.

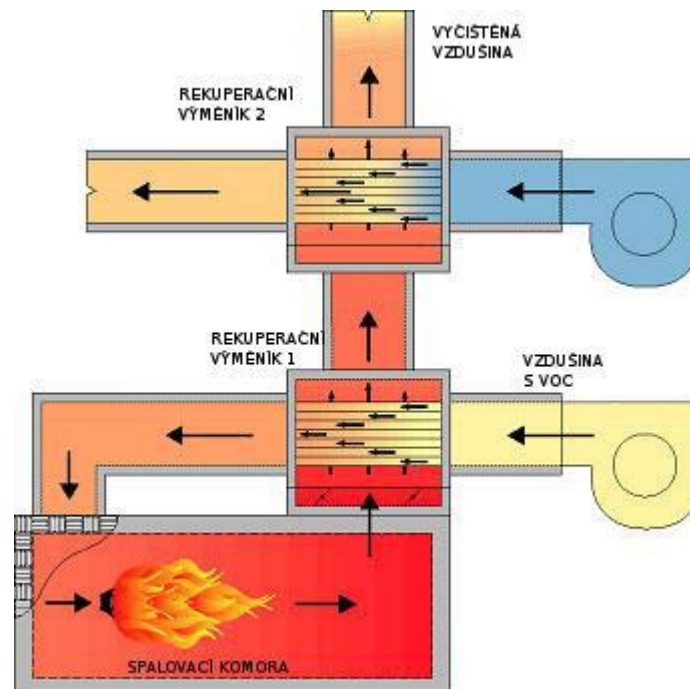
Také lze tuto metodu snižování emisí rozdělit pomocí využití tepla vzniklého spalováním. Rozeznáváme zařízení rekuperační, regenerační a bez využití tepla. Při vysokých teplotách spalování (nad 1 000 °C) lze dosáhnout účinnosti zneškodnění VOC až 99,9 %. Nutné je také zvýšit dobu zdržení, to vše má za následek vyšší provozní i pořizovací náklady [10].

Princip rekuperační termické oxidace je znázorněn na obrázku 3, regenerační na obrázku 4.

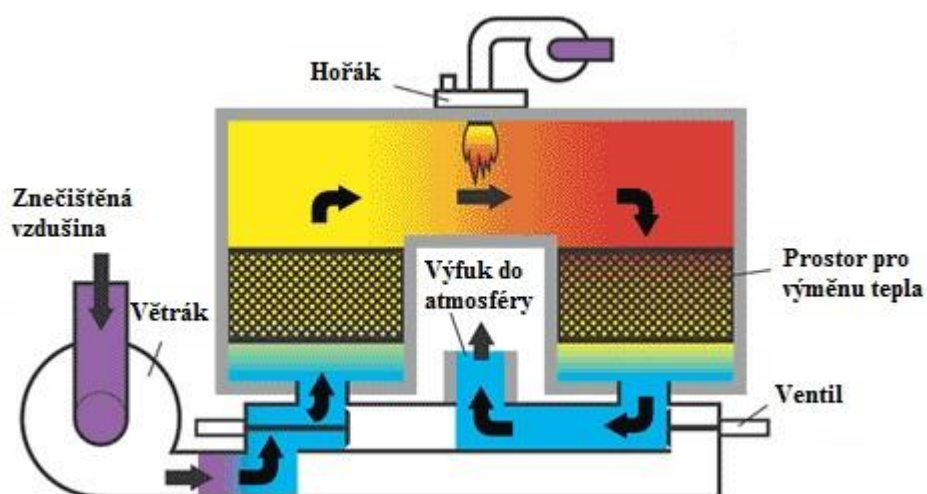
Tab. 4 Shrnutí výhod a nevýhod termické oxidace

Výhody	Nevýhody
Vysoká účinnost	Drahý provoz
Možnost využití tepla	Vysoké investice
Pro velké rozpětí koncentrací	

Pozn.: v některých případech lze při rekuperaci využít 90 až 95 % tepla [10].



Obr. 3 Termická oxidace s rekuperačním výměníkem [10]

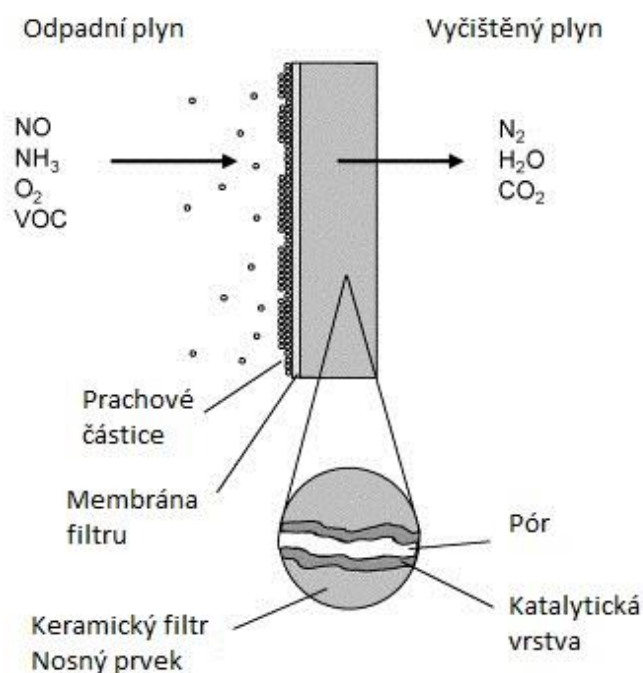


Obr. 4 Termická oxidace s regenerací [11]

4.1.2 Katalytická filtrace

Při tomto způsobu dochází souběžně k zachytávání prachových částic (TZL) na filtru se souběžnou oxidací VOC. Tyto katalytické filtry často reagují zároveň s NO_x . Princip katalytické filtrace ilustruje obrázek 5. Jako aktivní látky se používají vzácné kovy (platina a palladium), oxidy vanadu (V_2O_5), manganu nebo železa. Nosičem může být například anatas oxid titaničitý (TiO_2), nebo oxid hlinitý (Al_2O_3) [12].

Pro správnou funkci katalytického filtru je nutné dodržet doporučenou teplotu vzdušiny. V úvahu musíme také vzít její složení a konkrétní typ katalytického filtru. Významným dodavatelem katalytických filtrů je firma GORE [13].



Obr. 5 Katalytická filtrace [14]

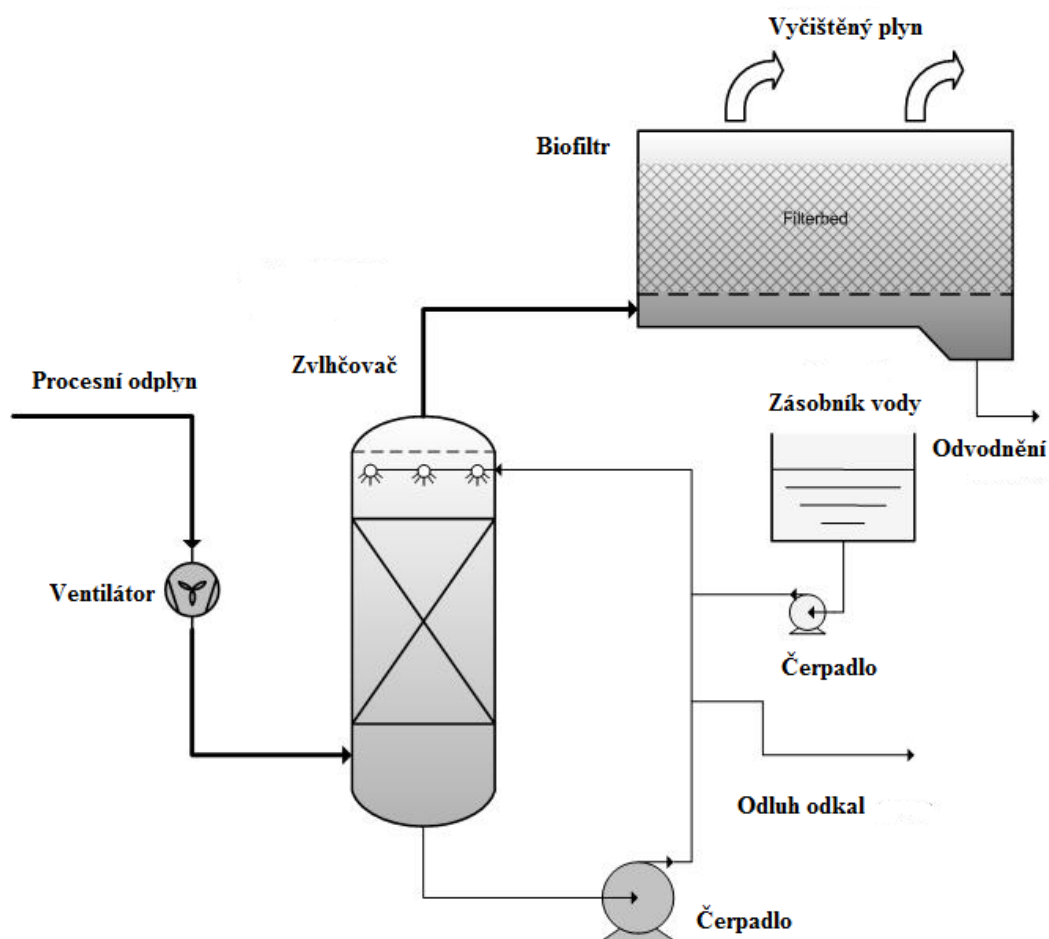
4.1.3 Biofiltrace

Ekologická metoda, která využívá činnosti mikroorganismů (houby, bakterie a aktinomycety) likvidující škodlivé látky. Tato metoda může být využita také pro eliminaci nepříjemného zápachu [10].

Typický biofiltr se skládá z vrstvy substrátu, pod kterým je systém potrubí distribuující procesní odplyn po celé jeho ploše. Plyn prostupuje vrstvou kompostu a reaguje především na oxid uhličitý (CO_2) a vodu (H_2O). Schéma typického biofiltru je na obrázku 6. Pro správnou funkci mikroorganismů je důležitý dostatečný přístup ke kyslíku a vlhkosti, proto jsou tato zařízení často zkrápěna vodou. Součástí kompostu je obvykle i aktivní uhlí nebo jiný sorbent, ten částečně také zvyšuje účinnost celého procesu. Přítomné mikroorganismy napomáhají tento sorbent průběžně regenerovat. V tabulce 5 jsou některé plynné sloučeniny roztrženy dle jejich reakční schopnosti [15].

Tab. 5 Plyny rozdělené dle jejich degradace biofiltrem [15]

Rychle odbouratelné	Vysoce reaktivní	Pomalou odbouratelné	Velmi pomalu odbouratelné
Alkoholy	H ₂ S	Uhlovodíky	Halogenové uhlovodíky
Aldehydy	NO _x (mimo N ₂ O)	Phenoly	Polyaromatické uhlovodíky
Ketony	SO ₂	Metylechloridy	CS ₂
Ethery	HCl		
Estery	NH ₃		
Organické kyseliny			



Obr. 6 Biofiltrace [16]

4.2 Nedestruktivní metody

Při nedestruktivní eliminaci VOC nedochází k jejich nevratnému zániku. Látky jsou zachyceny z odpadního plynu danou metodou a následně mohou být navráceny do procesu. Nebo odstraněny (využity) jiným způsobem. Zpětné využití látek tedy má kladný nejen ekologický, ale i ekonomický dopad na celý provoz.

4.2.1 Absorpce

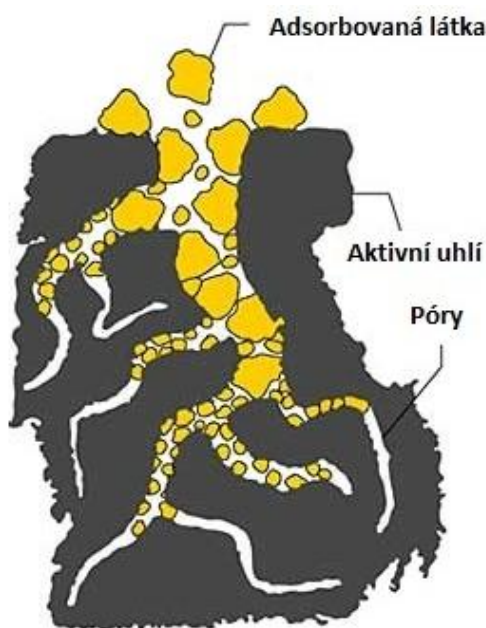
Při absorpci dochází ke kontaktu znečištěného plynu (vzdušiny) s kapalným rozpouštědlem. Tato operace probíhá v absorpční koloně (věži). Důležité je maximalizovat kontaktní plochu mezi plynem a kapalinou. Kapalina může být v koloně rozprašována obvykle několika tryskami. V případě hydrofilních VOC se běžně využívá jako sorbent voda, u hydrofobních VOC olej. Dalším způsobem pro maximalizaci reakční plochy je využití náplňových nebo patrových kolon. Vhodné rozmezí koncentrací VOC pro použití absorpce je 500 až 5 000 ppm [9].

4.2.2 Adsorpce

Dochází k zachycování látky na povrchu tuhé fáze (adsorbentu), který disponuje velkým specifickým povrchem, způsobeným pórovitostí. Příkladem adsorbentu může být aktivní uhlí, které je na obrázku 7. Ten znázorňuje princip, jakým se látky dostávají do pórů aktivního uhlí.

V pórech zadržuje molekuly působení vazebných sil (fyzikální adsorpce). V kapilárách může dojít z důvodu snížení tlaku par až ke kondenzaci plynné látky [15].

Desorpce je děj, při kterém dochází k regeneraci adsorbentu a uvolňování látek adsorbovaných během cyklu. Proto se obvykle používají minimálně dvě zařízení. Přičemž se během provozu střídají v regenerování. Desorpce se provádí obvykle zahřátím reakčního prostoru, nebo stripováním vodní parou [9].



Obr. 7 Adsorpce na aktivním uhlí [17]

Výhodou adsorpce je její nízká citlivost na změny koncentrací škodlivých látek v odpadním proudu. Ovšem ze znečištěné vzdušiny je třeba odstranit nečistoty, které by se mohly usadit v pórech sorbentu a znemožnit tak jeho optimální fungování. Zvýšenou pozornost je nutné věnovat také nárůstu teploty v důsledku oxidačních reakcí [10], [15].

Jako nejčastější adsorbenty se využívají látky s velkým specifickým povrchem, jak bylo již uvedeno výše. Například aktivní uhlí, silikagel, alumina nebo zeolity. Zeolitu existuje velmi mnoho druhů a mají různé vlastnosti. Přehled těchto adsorbentů a jejich vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 6 [18].

Tab. 6 Přehled vybraných adsorbentů [3], [18], [19]

Název	Chemický vzorec	Vnitřní povrch	Velikost pórů
Aktivní uhlí	C+ZnCl ₂	Více než 800 m ² /g	1-4 nm
Silikagel	SiO ₂	800 m ² /g	2-5 nm
Alumina	Al ₂ O ₃	150 – 200 m ² /g	4,5 nm
Zeolity	Aluminosilikáty	100 – 650 m ² /g	

4.2.3 Kondenzace

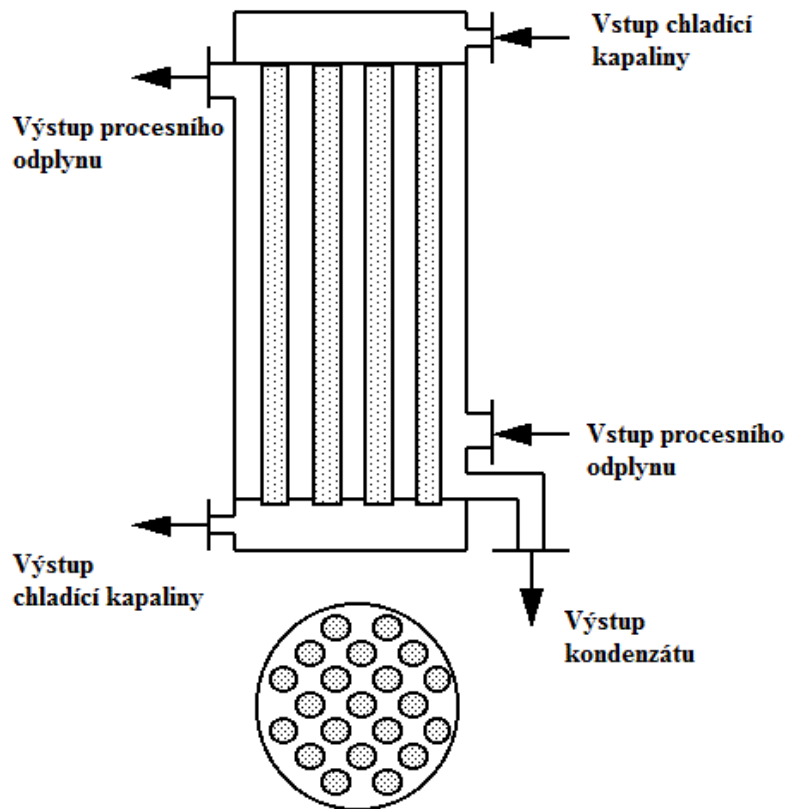
Jedna z nejméně účinných metod odstraňování těkavých uhlovodíků z odpadního plynu. Často bývá využita před jinou, efektivnější metodou. Kondenzace je použitelná při koncentracích nad 5 000 ppmv kde se její účinnosti pohybují v rozmezí 50 až 90 %. Nejúčinnější je tato metoda při koncentracích nad 10 000 ppmv [15].

Kondenzace požadované látky lze dosáhnout dvěma způsoby a to snížením teploty nebo zvýšením tlaku. Případně jejich vhodnou kombinací.

Nejčastěji je využíváno trubkových výměníků. Nedochozí zde ke kontaktu mezi chladicím médiem a odplynem. V kontaktních kondenzátorech bývá chladicí kapalina rozprašována [15].

Důležitým ekonomickým aspektem pro tuto metodu je dostupnost chladu. Pořizovací i provozní náklady na chladové jednotky bývají velmi významné.

Schematické znázornění trubkového výměníku využitelného pro kondenzaci emisí VOC zobrazuje obrázek 8 dále.



Obr. 8 Kondenzace [20]

V případě významných fluktuací koncentrací ve vzdušině je možné využít kondenzaci následovanou adsorpcí. Kondenzace sníží koncentrační rozptyl emisí VOC ve vzdušině. Díky tomu může navazující operace dosahovat vyšší účinnosti [21].

4.2.4 Membránová separace

Metoda byla poprvé průmyslově použita v roce 1990. Využívá polymerickou membránu, která lépe propouští kondenzovatelné uhlovodíky (C^{3+}) a zachycuje nekondenzovatelné plyny. Proud se tedy dělí na část, která prošla membránou (odplyn zbavený emisí). Zbytek, který nebyl membránou propuštěn, obsahuje vysoké procento VOC [15]. Tím dochází ke koncentraci VOC ve vzdušině a případná následná operace je energeticky úspornější (např. kondenzace) [22].

Metoda membránové separace je vhodná především pro nižší průtoky odplynů se spíše průměrnou koncentrací VOC [15].

5 KATALYTICKÁ OXIDACE

Při katalytické oxidaci dochází ke spalování těkavých uhlovodíků (exotermní reakce). Nevratně přitom vzniká voda (vodní pára) a oxid uhličitý (CO_2). Reakce probíhají na povrchu pevného porózního katalyzátoru. Ten zaručuje velkou reakční plochu. Katalytické spalování je bezplamenné.

5.1 Princip katalytické oxidace

Oxidace je reakcí exotermickou. Uvolňuje se při ní teplo v řádech desítek MJ/kg, v závislosti na složení konkrétního odpadního plynu.

Pro optimální funkci katalyzátoru (maximální stupeň konverze) je potřeba přivádět proud plynu do lože při vhodné pracovní teplotě. Ta se reakcí zvýší a výstupní proud lze použít pro předehřev vstupního proudu. Pro tento případ je potřeba brát v úvahu také dolní / horní mez výbušnosti a samozápalnou teplotu jednotlivých VOC.

V praxi bývá využíváno dvou technických provedení katalytické oxidace popsané v 5.1.1 a 5.1.2.

Vstupní teplota vzdušiny se volí s ohledem na:

- použitý katalyzátor,
- koncentraci katalyzátoru na nosiči,
- průtok odplynu,
- pracovní tlak,
- tvar / objem katalytické jednotky,
- délku reaktoru,
- koncentraci jednotlivých složek VOC ve vzdušině [23].

Katalyzátory může poškodit (deaktivovat):

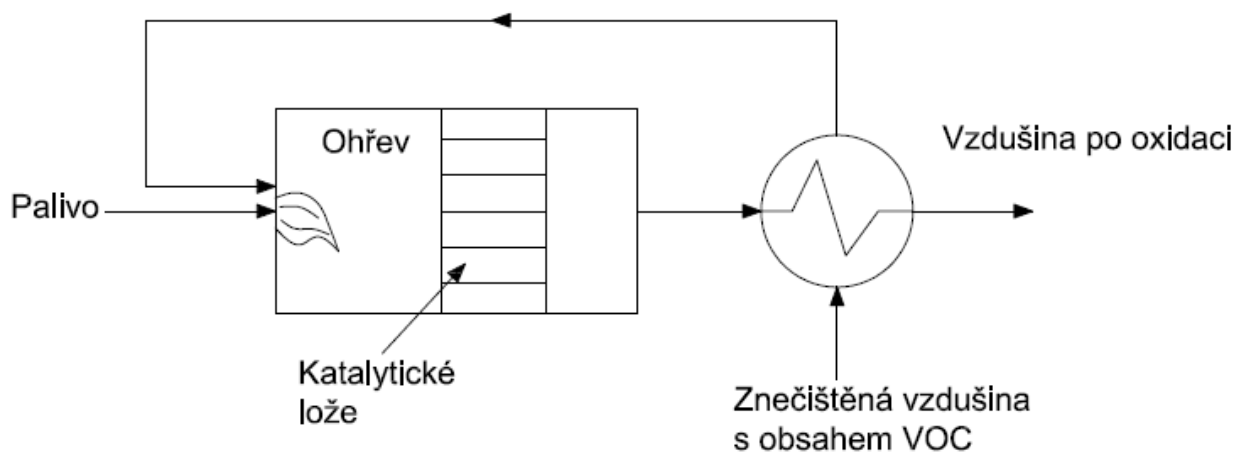
- otrava katalytickými jedy (Pb, Zn, Hg, As, P, S, Bi, Sb, Cd, Cu, F, Cl oxidy železa a Sn [24]),
- zanesení tuhými částicemi nebo polymerační reakcí,
- vysoká teplota (spečení).

Jako ochrana katalytického lože obvykle slouží tzv. *guard bed*. Jedná se většinou o inertní vrstvu zachytávající mechanické nečistoty. Ovšem můžeme využít také slabší katalytické vrstvy, na které částečně probíhá oxidace, budou se na ní také zachytávat katalytické jedy. Mechanické zanášení během provozu lze sledovat měřením tlakové ztráty reaktoru. Stejně tak otrava katalytickými jedy se projeví na poklesu stupně konverze reakce [23].

5.1.1 Rekuperativní katalytická oxidace

Znečištěná vzdušina je předehřívána ve spalovací komoře na teplotu vhodnou pro vstup do katalytického lože. Případně lze pro svůj předehřev využít teplo vzniklé již odplynem, který prošel katalytickou oxidací.

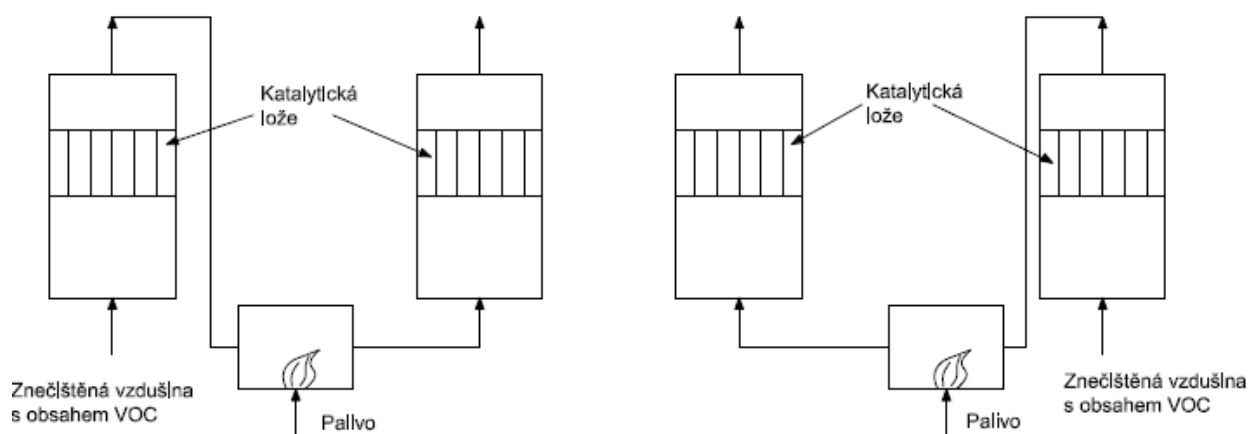
Po získání požadované teploty dochází (za přítomnosti kyslíku) k oxidaci znečištěné vzdušiny na katalyzátoru. Spalovací zařízení pro předehřev je nezbytné především během rozběhu zařízení, následně v některých případech postačí využití tepla vzniklého oxidací vzdušiny po reakci [23].



Obr. 9 Katalytická oxidace s jedním ložem a předehřevem [23]

5.1.2 Regenerativní katalytická oxidace

Lze využít i rozdělené katalytické lože. Jedno funguje jako předehřev a v druhém probíhá oxidace, přičemž se využívá změny směru proudu. Jak je znázorněno na obrázku 10. Při změně směru proudění lze jedno lože využívat pro předehřev a druhé k samotné oxidaci, kterou se zvyšuje jeho teplota. Oxidační reakce probíhají v obou ložích současně [23].

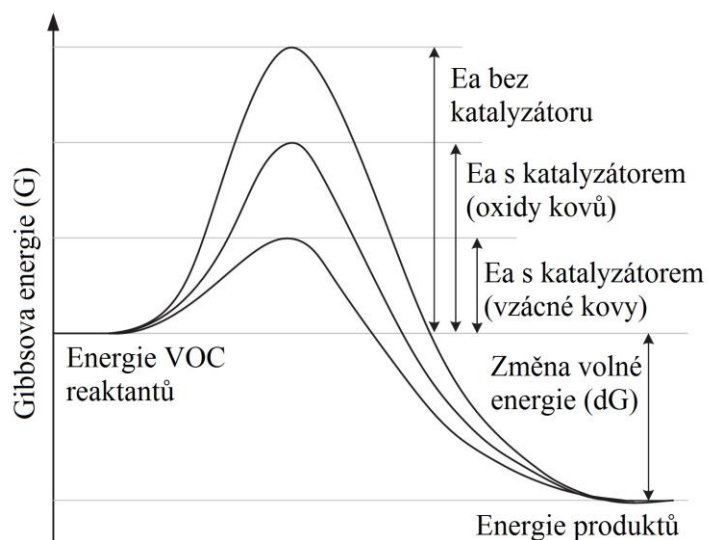


Obr. 10 Katalytická oxidace s více loži [23]

5.2 Katalyzátory

Na nereagujícím porózním nosiči je nanesen tenký film aktivní složky. Jako aktivní složky jsou často používány vzácné kovy (Pt, Pd, Rh nebo Au), oxidy přechodných kovů a lanthanoidů (Ti, La, Ce, Cu, Mg, Al, Fe a jiné). Nejpoužívanějším nosičem je alumina (Al_2O_3) [25].

Účelem katalyzátoru je snížit aktivační energii celé reakce. Reakce poté může probíhat za nižších teplot a dochází k úsporám provozních nákladů. Vliv katalyzátoru na aktivační energii E_a je ilustrována na obrázku 11.



Obr. 11 Vliv katalyzátoru na aktivační energii E_a [26]

5.3 Deaktivace katalyzátoru

Katalyzátory jako hlavní část chemického reaktoru s časem podléhají deaktivaci. V některých případech nastane deaktivace velmi rychle, v jiných pomaleji, především v závislosti na složení, a parametrech vzdušiny. Deaktivace se projevuje postupným poklesem stupně konverze (nebo dosažením stejného stupně konverze za vyšší teploty lože). Poté je potřeba katalyzátor regenerovat nebo nahradit novým. Pokud v reaktoru dochází ke snížení stupně konverze (aktivity) brzy po spuštění je na místě zvážit jistá opatření. Může to být signál, že dochází k zanášení nebo katalytické otravě. Rozlišujeme tři hlavní mechanismy deaktivace katalyzátorů. Chemické, mechanické a termické [24], [27].

Otrava katalytickými jedy – povrch katalyzátoru ovlivněn chemisorpcí (reakce s látkami obsaženými v odpadní vzdušině). Otrava může být vratná (po regeneraci) nebo nevratná.

Zanesení – mechanické zanesení katalytického lože snižuje reakční plochu. Tím snižuje účinnost reaktoru a také může způsobit jeho nerovnoměrné zatížení.

Spečení (tepelná degradace) – velmi vysoká teplota způsobí spečení nosného prvku nebo naneseného katalyzátoru a dojde k zanesení pórů a snížení specifického povrchu.

Rozdrcení – postihuje výhradně sypaná katalytická lože. V důsledku kombinace vysokého tlaku způsobeného výraznou vrstvou katalyzátoru a vibrací, dochází k postupnému nadrcení spodních vrstev lože.

V praxi se využívá několika způsobů pro udržování konstantního stupně konverze během postupné deaktivace katalyzátoru. Například zvyšováním teploty lože nebo snižováním průtoku znečištěné vzdušiny. Tyto metody ovšem ovlivňují provozní náklady nebo zpracovatelskou kapacitu, což může být nežádoucí [27].

5.4 Výhody a nevýhody katalytické oxidace

Tato podkapitola shrnuje hlavní výhody a nevýhody katalytické oxidace jako moderní metody pro odstraňování emisí VOC.

Výhody:

- nevyžaduje otevřený plamen,
- nižší teploty (úspora paliva, nižší nároky na konstrukci, úbytek NO_x).

Nevýhody:

- požadavek na minimální vstupní teplotu,
- nevhodné pro vysoké koncentrace VOC,
- nutnost stálosti průtoku a koncentrace VOC,
- nevhodné pro odpadní plyny obsahující katalytické jedy (Pb, Zn, Hg, P, As a další [24]).

6 PRŮMYSLOVÉ APLIKACE KATALYTICKÉ OXIDACE

Pro možnost nasazení katalytické oxidace do reálného provozu musí být splněny jisté předpoklady, aby celý proces byl jak ekonomicky tak technologicky reálný a splňoval především legislativní požadavky.

Prvním bodem je dosažení vhodné vstupní teploty odplynu, která se v závislosti na volbě katalyzátoru a složení odplynu, může pohybovat v rozmezí přibližně 300 až 650 °C [19]. Ohřev na tuto teplotu může zajišťovat samotné teplo uvolněné oxidační reakcí. Pro najíždění technologie a případné udržování je potřeba využít externí zdroj tepla. Možné je využití tepla jiného dostupného proudu, ovšem ve většině případů je využíváno ohřevu samostatným hořákem, ideálně využívajícím jako palivo zemní plyn.

Pro katalytickou oxidaci je důležitým aspektem vhodné a stálé rozmezí koncentrací VOC odplynu. Především vysoké koncentrace jsou pro tuto aplikaci omezující, proto je v takových případech nutné odpadní vzdušinu ředit vzduchem (což může mít negativní dopad na teplotu proudu nebo zvýšené nároky na jeho ohřev).

Podmínky nasazení:

- relativně stálý průtok a koncentrace VOC,
- vhodné rozmezí koncentrace VOC,
- dostupný přehřev,
- vzdušina neobsahující katalytické jedy.

Z výše uvedených důvodů lze jako ideální provozy pro nasazení katalytické oxidace označit například **lakovny, výroby rozpouštědel, farmaceutické linky a tiskárenský průmysl** [8]. Výhodou je také případný nepřetržitý provoz závodu, odpadají tak nároky na opakovaný přehřev katalytického lože.

Následující tabulky 7 a 8 shrnují vybrané aplikace katalytické oxidace využívané v ČR.

Tab. 7 Přehled vybraných aplikací katalytické oxidace – Elvac a.s. [28]

Společnost	Město	Typ aplikace	Emise	Kapacita [m ³ /h]
ON SEMICONDUCTOR	Rožnov pod Radhoštěm	RegKatOx ²	Butylacetát, xyleny	6 000
JUTA a.s.	Dvůr Králové nad Labem	RegKatOx s ohřevem plynovým hořákem	Parafinické uhlovodíky	6 000
Beskyd spol. s r. o.	Frýdlant nad Ostravicí	RegKatOx	Směs rozpouštědel z lakovny	4 000
PRECIOSA, a.s.	Liberec	2x RegKatOx s ohřevem plynovým hořákem	Směs kyslíkatých i nekyslíkatých VOC	4 500
OKK Koksovny, a.s.	Ostrava	RegKatOx	Benzen a další aromatické uhlovodíky (300 – 600 mg/m ³)	7 000
Kimberly-Clark, s.r.o.	Litovel	RegKatOx	Parafiny, OVOC ³ (cca 300 mg/m ³)	4 000
AZOS CZ s.r.o.	Mladá Boleslav	RegKatOx	Vyšší alkoholy, OVOC (cca 300 mg/m ³)	4 000
Teva Czech Industries s.r.o.	Opava	RekKatOx ⁴	Inertizace farmaceutických technologií, směs VOC (1 – 120 g/m ³)	4 000

Tab. 8 Přehled vybraných aplikací katalytické oxidace - ENETEX Technology [29]

Provoz	Typ aplikace	Emise	Kapacita [m ³ /h]
Tiskařské stroje	Kat. spal.	VOC	9 000
Úprava textilií	Kat. spal.	VOC	9 000
Pražírna kávy	Kat. spal. + cyklon	VOC	2 800
Lakovna tužek	Kat. spal.	VOC	6 000

² **RegKatOx** – regenerativní katalytická oxidace³ **OVOC** (*Oxygenated Volatile Organic Compounds*) – kyslíkaté těkavé organické látky (propanal, butanal, pentanal, aceton a jiné [29]).⁴ **RekKatOx** – rekuperativní katalytická oxidace

7 KINETIKA KATALYTICKÉ OXIDACE

V této kapitole bude uveden teoretický rozbor kinetických modelů adiabatického a izotermního reaktoru. Budou zde uvedeny i typické (idealizované) reaktory používané v chemickém průmyslu.

7.1 Základní typy chemických reaktorů

Reaktory se mohou dělit dle několika kritérií. Dle způsobu průtoku rozlišujeme reaktory na vsádkové a kontinuální. Dále dle typu míchání na dokonale míchaný, nepromíchaný a reaktory s pístovým tokem. V poslední řadě se reaktory mohou lišit dle výměny tepla s okolím. Rozlišujeme adiabatický, izotermní a neizotermní reaktory. Více o jednotlivých typech chemických reaktorů je uvedeno v podkapitolách 7.1.1 až 7.1.3 [27], [31].

V reálných aplikacích vždy dochází ke kombinaci těchto typů idealizovaných chemických reaktorů. Nicméně jejich podobnost s reálnými reaktory je v některých případech dostatečná pro upřesnění dějů, které v nich probíhají [31].

7.1.1 Reaktory dle způsobu průtoku

Vsádkové (diskontinuální) reaktory

Do reaktoru jsou přivedeny jednotlivé komponenty. Poté je reaktor uzavřen a probíhá reakce. Průběh reakce může být podporován mícháním, nebo ohřevem. Po uplynutí dané doby je produkt z reaktoru odveden a vše se může opakovat [27].

Průtočné (kontinuální) reaktory

V kontinuálních reaktorech probíhají reakce za neustálého vstupu i výstupu proudů [27].

7.1.2 Reaktory dle typu toku

Dokonale míchaný

V takovém reaktoru neexistují teplotní ani koncentrační gradienty v žádném směru. Uvažujeme dokonale homogenizovanou směs. Důležitým ukazatelem je pro tento reaktor doba promíchávání [31].

Nepromíchaný

Reaktor není promícháván a existují teplotní i koncentrační gradienty ve všech směrech.

Reaktory s pístovým tokem (*plug flow*)

Promíchávání existuje pouze v radiálním směru (dokonalé). Naopak v axiálním směru míchání neuvažujeme [27], [31].

7.1.3 Reaktory dle výměny tepla s okolím

Adiabatický reaktor

Tento typ reaktoru je dokonale tepelně izolován od okolí. Adiabatický ohřev / chlazení v důsledku reakce není ovlivněno okolím a teplota roste / klesá v závislosti na stupni konverze. Ovšem pokud proud obsahuje i inertní látky může být adiabatický ohřev nižší [31].

Izotermní reaktor

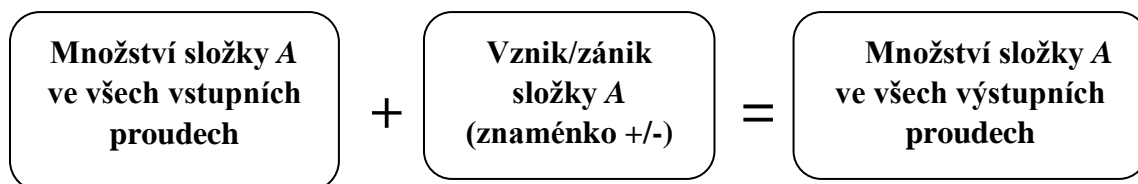
Reaktor je dokonale chlazen (ohříván) a vliv reakce na jeho teplotu je tím eliminován.

Tab. 9 Přehled typů chemických reaktorů [32]

Způsob míchání	Způsob průtoku	Výměna tepla s okolím
dokonale míchaný	vsádkový	adiabatický izotermní
	průtočný	adiabatický izotermní
bez promíchávání	průtočný	adiabatický izotermní

7.2 Materiálová bilance – průtočný reaktor s pístovým tokem

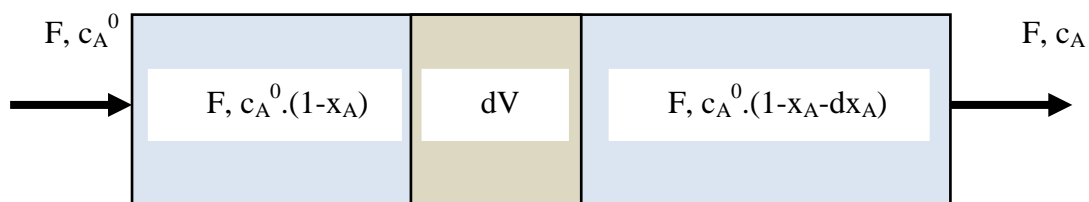
U průtočných reaktorů jsou suroviny i produkty průběžně přidávány a odebírány. Vlastnosti směsi po délce reaktoru se v modelu pístového toku mohou lišit.



Obr. 12 Průtočný reaktor s pístovým tokem - materiálová bilance

Pro objemový element dV reaktoru platí rovnice (1). Klíčová složka má koncentraci před vstupem do reaktoru c_A^0 . Ke kumulaci složky A nedochází.

Do elementárního objemu dV vstupuje směs o množství F již částečně oxidovaná se stupněm konverze x_A .



Obr. 13 Průtočný reaktor s pístovým tokem

Uvažujeme časový element dt . Do elementárního objemu dV vstupuje množství směsi:

$$F \cdot c_A^0 \cdot (1 - x_A) \cdot dt \quad (1)$$

F množství směsi (průtok) $[m^3/s]; [kmol/s]$
 c_A^0 počáteční koncentrace složky A $[kmol_A/m^3]$
 x_A stupeň konverze složky A $[-]$

Přičemž stupeň konverze x_A reprezentuje podíl oxidované složky A:

$$x_A = \frac{c_A^0 - c_A}{c_A^0} \quad (2)$$

c_A konečná koncentrace složky A $[kmol_A/m^3]$

V důsledku probíhající reakce zaniká složka A přímo úměrně reakční rychlosti (reakční rychlost definuje rovnice 7):

$$r_A \cdot dV \cdot dt \quad (3)$$

r_A reakční rychlost složky A $[kmol/(m^3 \cdot s)]$
 dV objem reagující směsi $[m^3]$

Množství složky A na výstupu můžeme vyjádřit jako:

$$[F \cdot c_A^0 (1 - x_A - dx_A)] \cdot dt \quad (4)$$

Složení rovnic (3) a (4) získáme celkovou materiálovou bilanci pro průtočný reaktor s pístovým tokem:

$$F \cdot c_A^0 (1 - x_A) = r_A \cdot dV + F \cdot c_A^0 (1 - x_A - dx_A) \quad (5)$$

Úpravou této rovnice lze získat základní bilanční rovnici pro průtočné reaktory s pístovým tokem. Tato rovnice platí pouze pro ustálený stav:

$$\frac{r_A}{c_A^0} = \frac{dx_A}{d\left(\frac{V}{F}\right)} \quad (6)$$

7.3 Reakční rychlost

Reakční rychlost udává časovou změnu rozsahu reakce v hmotnostním množství W , neboli úbytek počtu molů klíčové složky A v závislosti na hmotnosti katalyzátoru. Uvažujeme řád reakce 1.

7.3.1 Reakční rychlost – izotermní reaktor

U izotermního reaktoru uvažujeme dokonalý odvod tepla do okolí a konstantní teplotu reaktoru. Rychlost reakce je tak ovlivňována pouze stupněm konverze.

Vztah pro reakční rychlost izotermního reaktoru:

$$r_a = \frac{dn_A}{W \cdot dt} \quad (7)$$

Rychlost reakce uvažujeme prvního řádu. Rychlostní rovnice tedy bude mít tvar:

$$r_a = k \cdot c_A^0 \cdot (1 - x_A) \quad (8)$$

k rovnovážná konstanta $[-]$

Reakční rychlost ovlivňuje teplota, koncentrace jednotlivých složek a také dosažitelná termodynamická rovnováha za určitých podmínek. V případě katalyzovaných reakcí je ovlivňována také množstvím a typem katalyzátoru.

7.3.2 Reakční rychlost – adiabatický reaktor

Adiabatický reaktor je dokonale tepelně izolován a nedochází k tepelným ztrátám do okolí. Reakční rychlost je ovlivněna také nárůstem teploty v důsledku oxidační reakce. Tuto závislost popisuje rovnice (9).

$$\ln k_1 = \ln k_0 \left[\frac{E_A}{R} \cdot \frac{\Delta T_{ad} \cdot x_a}{T_0 + (\Delta T_{ad} \cdot x_a) \cdot T_0} \right] \quad (9)$$

Adiabatický ohřev popisující vzrůst teploty při úplné konverzi:

$$\Delta T_{ad} = \frac{-\Delta H_T \cdot F \cdot c_A^0}{C} \quad (10)$$

ΔH_T změna reakční entalpie $[J/mol]$
 C tepelná kapacita směsi $[kJ/(kmol.K)]$
 T_{ad} adiabatický ohřev $[K]$

Změna teploty v důsledku probíhající reakce se stupněm konverze x_a vychází právě z adiabatického ohřevu:

$$\Delta T_r = \Delta T_{ad} \cdot x_A \quad (11)$$

Dosažením (8) do (9) a následnou úpravou získáváme vztah popisující reakční rychlost v adiabatickém reaktoru s pístovým tokem (12):

$$r_a = k_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R} \cdot \frac{\Delta T_{ad} \cdot x_a}{T_0 + (\Delta T_{ad} \cdot x_a) \cdot T_0}\right) \cdot c_a^0 \cdot (1 - x_a) \quad (12)$$

7.3.3 Reakční rychlost a vliv teploty

Rychlostní konstanta je závislá na teplotě, tedy i reakční rychlost se se změnou teploty mění. Závislost rovnovážné konstanty na teplotě popisuje Arrheniova rovnice (13).

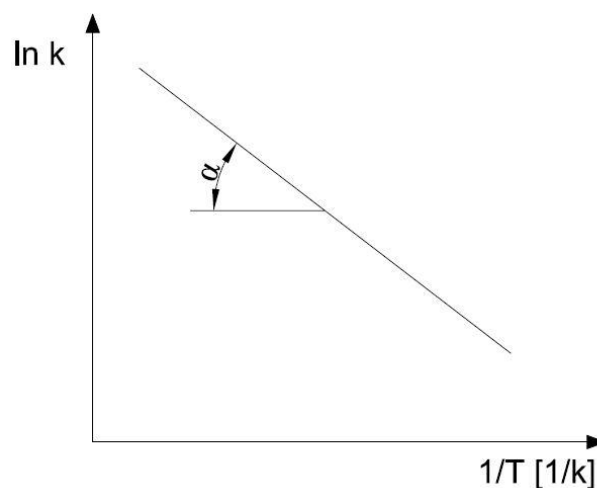
$$k_T = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (13)$$

A	předexponenciální faktor	$[kJ/(kmol.K)]$
E_A	aktivační energie	$[kJ/(kmol.K)]$
T	teplota	$[K]$

Teplotní závislost je lineární v souřadném systému $1/T$ a $\ln k_T$ (14). Přičemž směrnici této přímky udává poměr aktivační energie a univerzální plynové konstanty dle rovnice (15).

$$\ln k_T = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (14)$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_A}{R} \quad (15)$$



Obr. 14 Znárodnění závislosti $\ln k_T$ na $1/T$

7.4 Oxidační rovnice

Vybrané látky pro experimenty (etanol, toluen a aceton) oxidují podle rovnic (16), (17) a (18) na oxid uhličitý a vodu stejně jako metan dle rovnice (19). Rovnice jsou doplněny o množství tepla uvolněného v důsledku oxidační reakce dle hodnot slučovacíh entalpií z [19]. Chemické látky jsou blíže specifikovány v kapitole 8.1.2 Použité chemikálie.

Etanol:



Toluen:



Aceton:



Metan:



8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této kapitole budou představeny jednotlivé použité měřicí přístroje, katalytický reaktor (technologické schéma experimentální katalytické jednotky s periferiemi je přílohou 1 této práce), popsán postup měření a vyhodnocování experimentálně naměřených dat.

8.1 Použité přístroje, chemikálie a programy

V této kapitole budou blíže specifikovány přístroje, chemikálie a programy, které byly využívány během experimentálních měření a následujícím zpracování dat.

8.1.1 Použité přístroje

Jednotlivé položky měření a jejich rozmístění je znázorněno na technologickém schématu, které je přílohou 1 této práce. Typy a některé charakteristiky těchto přístrojů, společně s dalšími zařízeními jako jsou analyzátory a čerpadla, jsou uvedeny v této kapitole.

Analyzátory:

2x **TESTA FID 2010 T** pro měření koncentrace VOC ve spalinách před a za reaktorem. Využívá plamenový ionizační detektor, jako palivo slouží vodík (H_2). Tento typ je schopen měřit v rozmezí 0 až 100 000 ppm (propanu) [33]. Analyzátory byly před každým měřením nulovány a kalibrovány.

Kalibrace probíhala pomocí kalibračních plynů. Pro nulovou hodnotu byl využit čistý technický vzduch. Jako kalibrační plyn byl v případě FID použit propan s koncentracemi 200, 8 000 nebo 20 000 ppmv dle očekávaných rozsahů měření na vstupu a výstupu reaktoru.

Analyzátor **ABB EL3020** sloužil pro měření složení spalin za reaktorem. Konkrétně detekované látky a rozsah jejich měření je uveden v tabulce 10.

Tab. 10 Rozsahy měření ABB EL3020

Látka	Chem. vzorec	Rozsah	Jednotka
Kyslík	O_2	0 - 25	obj %
Oxid uhelnatý	CO	0 – 1 250	mg/m ³
Oxid siřičitý	SO_2	0 – 3 000	mg/m ³
Oxid uhličitý	CO_2	0 - 20	obj %
Oxid dusnatý	NO	0 – 1 250	mg/m ³

T331, T332, T333, T334

Termoelektrické snímače, typ T1570 – 1xK/2 se zabudovaným převodníkem P5315 H10. Slouží k měření teplot proudů spalin na vstupu, výstupu a v reaktoru.

Čtvrtkruhová clona DN80, PN6

Clona v kombinaci s diferenčním tlakoměrem P262, slouží k měření průtoku spalin. Přepočítání probíhá dle normy ISO/TR 15377:2007. Teplotu nezbytnou pro tento výpočet zaznamenává termoelektrický snímač T242 a celkový tlak před clonou tlakoměr P242.

Čerpadla:

Dávkovací čerpadlo Grundfos DME19 (maximální výkon 18,5 l/h)

Dávkovací čerpadlo Grundfos DME2 (maximální výkon 2,5 l/h)

8.1.2 Použité chemikálie

K experimentálnímu měření byly použity 3 druhy VOC a metan, přičemž každý z VOC zastupuje chemicky odlišnou skupinu uhlovodíku. Etanol (alkohol), aceton (keton), toluen (aromatický uhlovodík). Dále byl k experimentu využit také metan, který není zástupcem VOC. Vlastnosti použitých chemických látek jsou uvedeny v tabulce 11.

Tab. 11 Vlastnosti použitých chemických látek

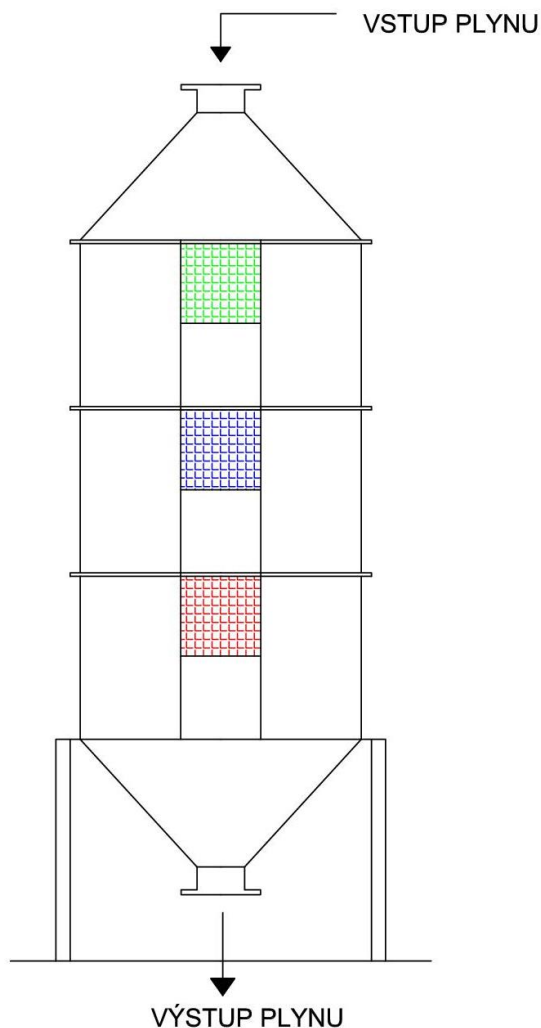
	Etanol	Aceton	Toluen	Metan
č. ES:	200-578-6	200-662-2	203-625-9	200-812-7
Molekulový vzorec:	C ₂ H ₆ O	C ₃ H ₆ O	C ₇ H ₈	CH ₄
Molekulová hmotnost:	46,07 g/mol	58,08 g/mol	92,14 g/mol	16,043 g/mol
Hustota:	0,789 g/cm ³	0,790 g/cm ³	0,867 g/cm ³	0,676 kg/m ³
Teplota varu:	78,3 °C	56,5 °C	110,6 °C	-161,6 °C
Odezvový faktor:	0,71	0,76	1,0	1,17
Teplota samovznícení:	365 °C	465 °C	480 °C	580 °C
Dolní mez výbušnosti ⁵ :	3 % obj.	2,6 % obj.	1,2 % obj.	3,5 % obj.
Horní mez výbušnosti ⁵ :	19 % obj.	12,8 % obj.	6,75 % obj.	15 % obj.

8.1.3 Katalytická jednotka

Jedná se o experimentální a variabilní poloprovozní katalytickou jednotku. Jednotka byla vyvinuta na ÚPI. Slouží především k testům katalyzátorů v provozech, což je také její hlavní výhoda. Technologické schéma celé katalytické jednotky je součástí této práce jako příloha 1.

K vytváření spalin byl použit injektorový hořák na zemní plyn s maximálním výkonem 12 kW. Ejektor sloužil k regulaci průtoku spalin. Pro kontrolu teplot jsou v důležitých bodech trasy spalin umístěny termoelektrické snímače. Ty také slouží k monitorování teplot před, v průběhu a za katalytickým ložem (T331, T332, T333 a T334). Tlaková ztráta lože byla sledována diferenčním tlakoměrem (dP331). Průtok spalin byl měřen pomocí clony a dalšího diferenčního tlakoměru (dP262). Schematický náčrt reaktoru s možným umístěním katalyzátoru je na obrázku 15. Trasa spalin je tvořena potrubím DN80.

⁵ Upozornění: meze výbušnosti jsou závislé na pracovní teplotě i tlaku, s rostoucí teplotou klesá dolní mez vybušnosti.



Obr. 15 Zjednodušený náčrt katalytického reaktoru

8.1.4 Použité katalyzátory

Sypané katalyzátory:

Pro experiment byl použit částečně poškozený sypaný katalyzátor *EnviCat® VOC 5565* od švýcarské společnosti *CLARIANT*. Katalyzátor má tvar kuliček o průměru 4 až 6 mm. Na obrázku 16 níže je zobrazen jak poškozený katalyzátor *EnviCat® VOC 5565* (vlevo), tak i nový katalyzátor *EnviCat® 55068 SPH 4-6mm* (vpravo) na kterém byly také prováděny experimenty.

Oba katalyzátory jsou velmi podobné. Aktivní složky jsou palladium a platina. V tabulce 12 jsou shrnuty vlastnosti katalyzátoru *EnviCat® VOC 5565* poskytnutý distributorem. Tyto vlastnosti jsou dle informací dodavatele totožné i pro katalyzátor *EnviCat® 55068 SPH 4-6mm*.

Prostorové rychlosti pouze $10\,000\text{ h}^{-1}$ bylo problematické dosáhnout vzhledem ke stabilitě plamene hořáku, proto většina měření tuto doporučenou hodnotu přesahuje. Na účinnost katalyzátoru však tento fakt neměl negativní vliv.



Obr. 16 Katalyzátory EnviCat

Tab. 12 Provozní charakteristika katalyzátorů EnviCat [34]

Nosič:	Oxid hlinitý (Alumina)
Doporučená vstupní teplota:	290 – 310 °C (náběh) 320 – 340 °C (chod)
Výstupní teplota MAX (bezpečnostní):	638 °C
Maximální teplota katalyzátoru (návrhová):	680 °C
Prostorová rychlost:	10 000 h ⁻¹
Hustota:	0,6 kg/l

Experimentálně změřené složení katalyzátoru *EnviCat VOC-5565* udává tabulka 13 [35]. Přičemž nejvýraznější podíl má alumina (Al₂O₃), jakožto porózní nosič. Oxid ceřičitý (CeO₂) zajišťuje vyšší konverzi při nižších koncentracích kyslíku ve znečištěné vzdušnině. Platina a paladium jako aktivní složky, pouhé 0,05 hm % postačuje pro velmi vysoké stupně konverze (až 98 %), které je možné sledovat i v kapitole 9. Při experimentech bylo použito 0,675 kg sypaných katalyzátorů obou typů.

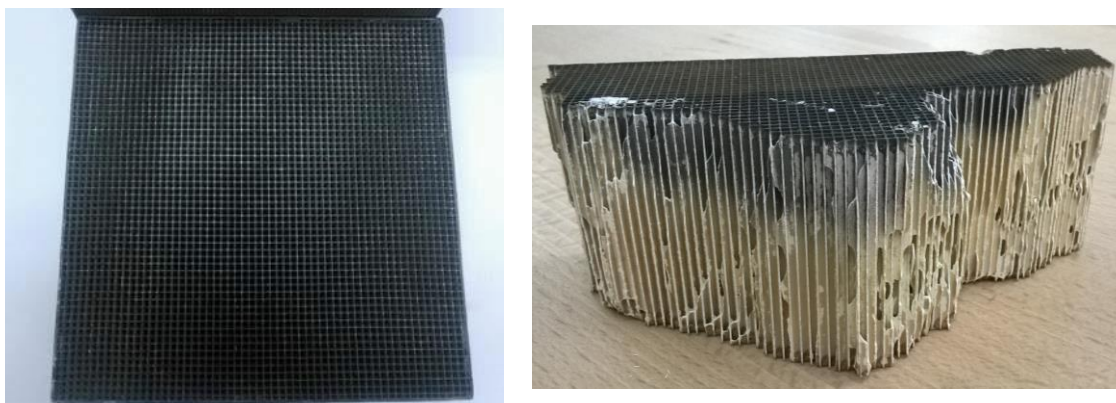
Tab. 13 Chemické složení katalyzátoru EnviCat VOC-5565 [35]

Látka	Chemický vzorec	Hm. %
Platina	Pt	0,05
Palladium	Pd	0,05
Oxid ceřičitý	CeO ₂	6,45
Oxid vápenatý	CaO	0,04
Oxid sodný	Na ₂ O	0,12
Oxid draselný	K ₂ O	0,01
Oxid hlinitý	Al ₂ O ₃	92,84

Monolitický katalyzátor:

K dalším experimentům – měření „light-off“ křivek byl použit monolitický katalyzátor **Purelyst PH-304** od firmy PureSphere Co. Aktivní složky tohoto katalyzátoru jsou, stejně jako u předchozích sypaných, platina a palladium. Ovšem není známo jejich přesné množství nebo poměr. Nosičem je kordierit a karbid křemíku (SiC).

Rozměry monolitu odpovídají rozměrům vestavby poloprovozní katalytické jednotky, tedy 150x150 mm s výškou 50 mm. Jak je patrné na obrázku 17, po celé ploše katalyzátoru jsou rovnoměrně rozmístěny kanálky (čtvercového průřezu) ve směru proudu odpadní vzdušiny. Vlevo je zobrazen nový katalyzátor, vpravo katalyzátor po použití v experimentální katalytické jednotce.



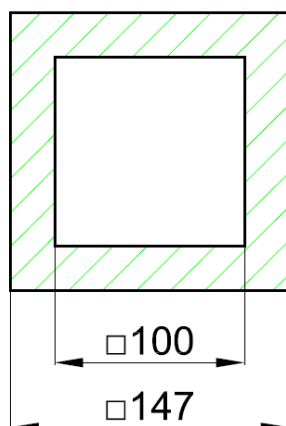
Obr. 17 Katalyzátor Purelyst PH-304

Tab. 14 Vlastnosti katalyzátoru Purelyst PH-304 [36]

Nosič:	Kordierit
Aktivní látky:	Pd-Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -SiO ₂
Hmotnost:	720 g
Teplotní odolnost:	950 °C
Hustota kanálek:	200 in ⁻²
Celkový počet kanálek:	6 889 (83 x 83)
Propustnost:	58,3 %
Kontaktní plocha:	1,6901 m ² /m ³
Prostorová rychlost:	50 000 h ⁻¹

Výrobce katalyzátoru *Purelyst* dále uvádí, že tento typ je odolný vůči kyselině chlorovodíkové (HCl) a oxidu siřičitému (SO₂) [36].

Jak uvádí tabulka 14, doporučená prostorová rychlost pro katalyzátor *Purelyst PH-304* je $50\,000\text{ h}^{-1}$, takové hodnoty nebylo možno u experimentální jednotky dosáhnout z důvodu limitního tlaku vzduchu v laboratorním rozvodu. Proto bylo potřeba zmenšit aktivní průřez katalyzátoru clonou (fiktivně snížit objem katalyzátoru). Měření probíhaly obvykle při průtoku $20 - 25\text{ m}_N^3/\text{h}$. Pro výpočet zmenšeného průřezu byl uvažován průtok plynu $25\text{ m}_N^3/\text{h}$. Výsledné rozměry clony jsou na obrázku 18. Pro zabránění obtékání plynu („bypassing“) byl nanesen po obvodu clony žárovevný tmel.



Obr. 18 Clona monolitického katalyzátoru

8.1.5 Použité programy

MS Excel, MS Word

Matlab

WiX od firmy Papouch, Česká republika

- zápis a zobrazení měřených teplot a tlaků potrubní trasy a reaktoru

FID MODUL SVS SYSTÉM od společnosti TESTA, Německo

- záznam a sledování měření FID IN a OUT

8.2 Popis měření

Byla proměřena kinetika reakcí na sypaných katalyzátorech *Envicat VOC 5565* a *EnviCat 55068 SPH* pro látky etanol, aceton a toluen. Dále byly nad rámec zadání této práce naměřeny „light-off“ křivky pro zmiňované látky a také metan.

Proměření závislostí stupně konverze na teplotě pro experimentální jednotku může najít praktické využití při projektování reálných aplikací. Především pro nalezení optimální teploty reaktoru. „Light-off“ křivky byly sestrojeny jak pro sypaný katalyzátor *Envicat VOC 5565*, tak pro monolitický katalyzátor *Purelyst PH-304*. Na monolitickém katalyzátoru byla kromě zmíněných tří látek změřena také „light-off“ křivka pro metan.

Všechny veličiny uvedené v tabulce 15 byly měřeny online s opakovaným zápisem každou sekundu. Data byla shromažďována na PC v textových souborech. Vzhledem k velkému množství dat z každého měření a jejich vzájemně různé časové odezvě bylo nadále počítáno s mediány za časový úsek 10 s. Pro zpracování dat byl využit program MS Excel.

V podkapitolách 8.2.1 a 8.2.2 jsou tato měření detailně popsána.

Tab. 15 Měřené hodnoty během experimentů

Označení	Jednotka	Popis
IN	[ppm] propanu	FID detekce VOC na vstupu do reaktoru
OUT	[ppm] propanu	FID detekce VOC na výstupu z reaktoru
T242predclonou	[°C]	Teplota spalin na cloně
P242predclonou	[Pa]	Tlak před clonu
dP262difclona	[Pa]	Diferenční tlak na cloně
dP331difreaktor	[Pa]	Tlaková ztráta reaktoru
T331nahore	[°C]	Vstupní teplota do reaktoru
T332za1stupneminertem	[°C]	Teplota za prvním stupněm reaktoru
T333za2stupnem	[°C]	Teplota za druhým stupněm reaktoru
T334za3stupnemdole	[°C]	Výstupní teplota z reaktoru
P342predejektorem	[Pa]	Tlak před ejektorem
P351zaejektorem	[Pa]	Tlak za ejektorem
CO	[mg/m ³]	Kontrola obsahu dalších látek ve spalinách, kvalita spalování, přebytek vzduchu
SO ₂	[mg/m ³]	
CO ₂	[mg/m ³]	
NO	[mg/m ³]	
O ₂	[% obj.]	

Průtok spalin Q_V a Q_{VN} byl dopočten pomocí normy ISO/TR 15377:2007 přičemž vstupní parametry jsou: *T242predclonou*, *P242predclonou*, *dP262difclona* a známá geometrie clony.

Střední teplota reaktoru byla uvažována jako aritmetický průměr hodnot před a za ložem, v případě sypaného katalyzátoru dle rovnice (20) a v případě monolitu dle vztahu (21) v závislosti na umístění katalyzátoru v těle reaktoru.

$$T_s = \frac{T333 + T334}{2} \quad (20)$$

$$T_s = \frac{T331 + T332}{2} \quad (21)$$

8.2.1 Kinetická měření

Před začátkem samotného měření byly kalibrovány a nulovány měřicí přístroje, především detektory FID. Jejich kalibrace probíhala dle očekávaných koncentrací na vstupu a výstupu při měření. Pro nulové hodnoty byl použit čistý technický vzduch. Maximální koncentrace byla kalibrována pomocí certifikovaných plynů propanu s koncentracemi 8 000 ppm pro vstupní FID, 200 ppm nebo podle potřeby 8 000 ppm pro výstup z katalytického reaktoru. Poté byl zahájen ohřev lože.

Po dosažení doporučené provozní teploty lože měřené termočlánkem T331 (290 až 310 °C) a jejím ustálení (pomocí injektorového hořáku), byl do proudu spalin nastříkovan VOC polutant (aceton, toluen nebo etanol). Jeho koncentrace byla měřena pomocí FID detekce před ložem a následně za katalyzátorem po oxidaci.

V důsledku rozběhu oxidace (exotermní reakce) se v loži začala zvyšovat teplota. Pomocí termočlánků a FID se sledovalo, jak se se změnou teploty (střední teploty lože) mění konverze organických látek. Průtok spalin byl měřen pomocí clony a diferenčního tlakoměru (dP262).

Naměřená data z tabulky 15 byly nejprve transformovány na 10 s mediány a následně zpracována způsobem popsáním níže.

Stupeň konverze vypočteme dle naměřených hodnot pomocí FID detekce:

$$x_A = \frac{IN - OUT}{IN} \quad (22)$$

Molární množství spalin pomocí normálového průtoku:

$$F = \frac{Q_{VN}}{0,0022414} \quad (23)$$

Nyní můžeme získat rychlostní konstantu, kterou dále zlogaritmuje:

$$K_T = \frac{\ln(1 - x_A)}{-\frac{W}{F}} \quad (24)$$

Kde:

W hmotnost katalyzátoru [kg]

K_T rychlostní konstanta [mol/(kg s)]

Závislost logaritmu rychlostní konstanty na převrácené střední teplotě reaktoru $1/T_s$ [K⁻¹], kterou vypočteme pomocí rovnice (20), je lineární. Proto můžeme získané body aproximovat přímkou v obecném tvaru:

$$y = k \cdot x + q \quad (25)$$

Obecnému vyjádření přímky dle (25) v tomto případě odpovídá:

$$\ln K_T = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_s} \quad (26)$$

Z analogie rovnic (25) a (26), známých koeficientů q a k díky aproximaci, lze dopočítat hodnoty aktivační energie E_a a předexponenciálního faktoru A . V rovnici (25) x představuje člen $1/T_s$ a y je $\ln K_T$. Z toho plyne:

$$A = \frac{\exp(q)}{3600 \cdot W} \quad (27)$$

$$E_a = -k \cdot R \quad (28)$$

Konstanta 3 600 ve jmenovateli rovnice pro výpočet předexponenciálního faktoru zohledňuje fakt, že průtok spalin byl měřen hodinově.

Každý experiment je pro další zpracování charakterizován průtokem uhlíku (zatížením) [mg C/m_N³] a prostorovou rychlostí [m³_s·m⁻³·h⁻¹].

8.2.2 Měření „light-off“ křivek

K získání závislostí stupně konverze na teplotě reaktoru potřebujeme znát právě hodnoty koncentrací na vstupu (*IN*) a výstupu (*OUT*) z reaktoru a teplotu lože. Stupeň konverze vypočteme dle vztahu (22). Poté již můžeme sestrojít graf závislosti x_A na T_s (dle rovnice (20) nebo (21)).

Samotné měření probíhalo tak, že hořák postupně vyhříval reaktor. Po překročení teploty varu použitého VOC v každém místě potrubní trasy a reaktoru bylo zahájeno nastříkávání polutantu dávkovacím čerpadlem, v případě metanu rozvodem do proudu spalin. Průtok metanu byl řízen rotametrem s regulací průtoku. Za neustálého ohřevu injektorovým hořákem byly měřeny koncentrace VOC na vstupu a výstupu z reaktoru. Když teplota v reaktoru dostatečně vzroste, začne také růst stupeň konverze a přispívat dalším uvolněným teplem k ohřevu. Experiment končí, když se teplota v loži reaktoru i stupeň konverze přiblíží maximálním dosažitelným hodnotám.

Po sestrojení grafické podoby „light-off“ závislostí byly pomocí programu MS Excel získány aproximace těchto křivek pro každou látku. Každá křivka byla vhodně rozdělena na tři části. Náběh, kdy byla teplota v reaktoru nedostatečná pro oxidaci VOC. Počátek reakce, kdy je závislost x_A na T_s přibližně lineárně rostoucí. Dosažení maxima, dochází k pozvolnému zvyšování konverze za vyšších teplot.

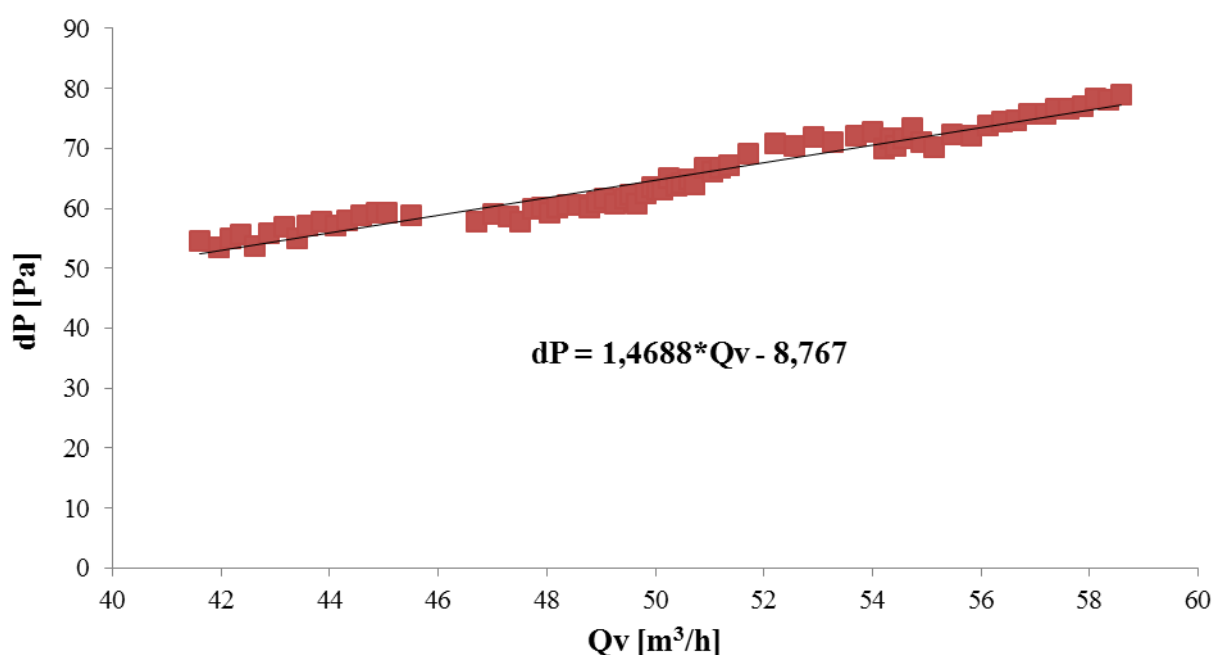
Pomocí získaných rovnic byly následně stanoveny teploty T50 a T90.

9 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole budou prezentovány výsledky měření kinetiky a „light-off“ křivek pomocí experimentální poloprovozní katalytické jednotky. Dále byla zjištěna závislost tlakové ztráty reaktoru na normálovém průtoku spalin pro sypané katalyzátory.

9.1 Tlaková ztráta sypaného lože

Pro sypané katalyzátory byla zjištěna závislost tlakových ztrát katalytického lože na reálném průtoku spalin.



Obr. 19 Tlaková ztráta sypaného lože

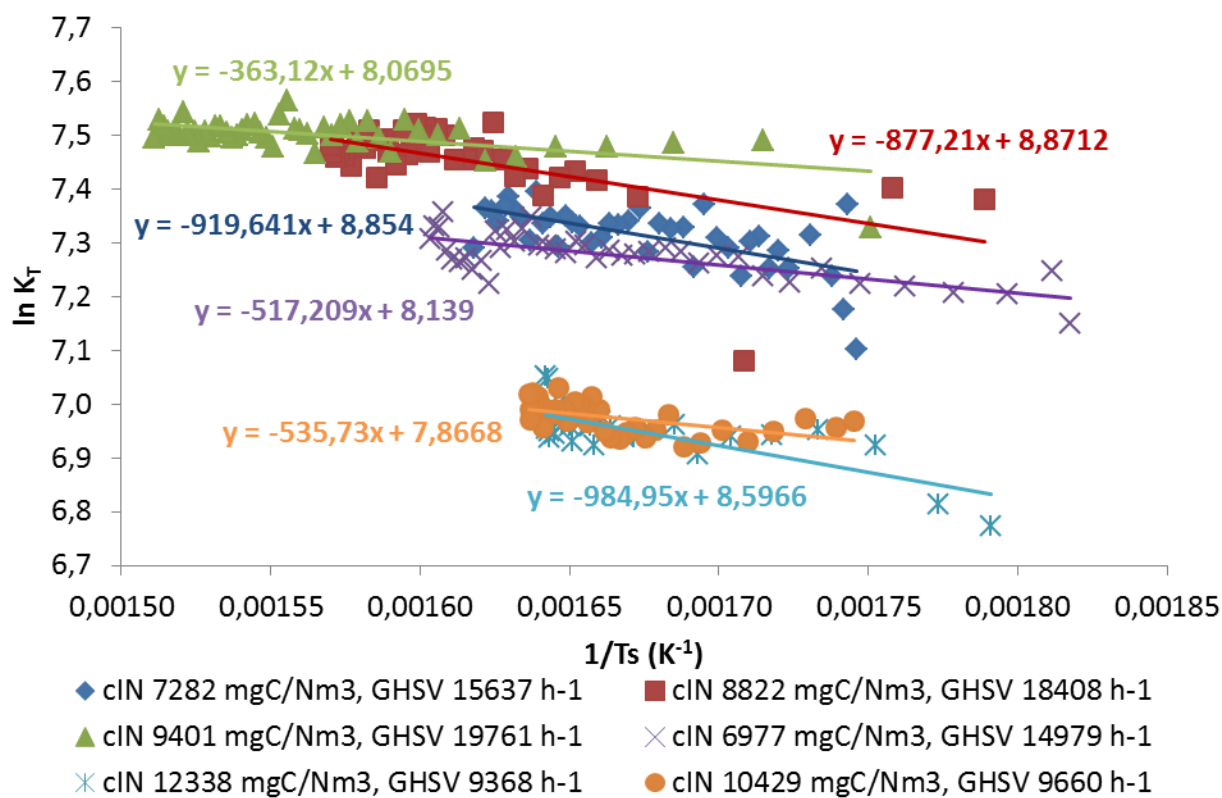
V rozsahu průtoků, které byly běžně při měření použity, byla závislost tlakových ztrát na průtoku spalin přibližně lineární. Obrázek 19 tuto skutečnost znázorňuje. Vzhledem ke stejným parametrům obou sypaných katalyzátoru *EnviCat VOC-5565* a *EnviCat 55068* (průměr kuliček 4 až 6 mm) a také použitému množství katalytické náplně, je tato závislost přibližně shodná pro oba katalyzátory.

9.2 Kinetická měření

Byla provedena kinetická měření na katalyzátorech *EnviCat VOC-5565* (částečně poškozený) a *EnviCat 55068* (nový). Výsledky těchto experimentů shrnuje tato kapitola.

9.2.1 Měření kinetiky pro částečně poškozený sypaný katalyzátor

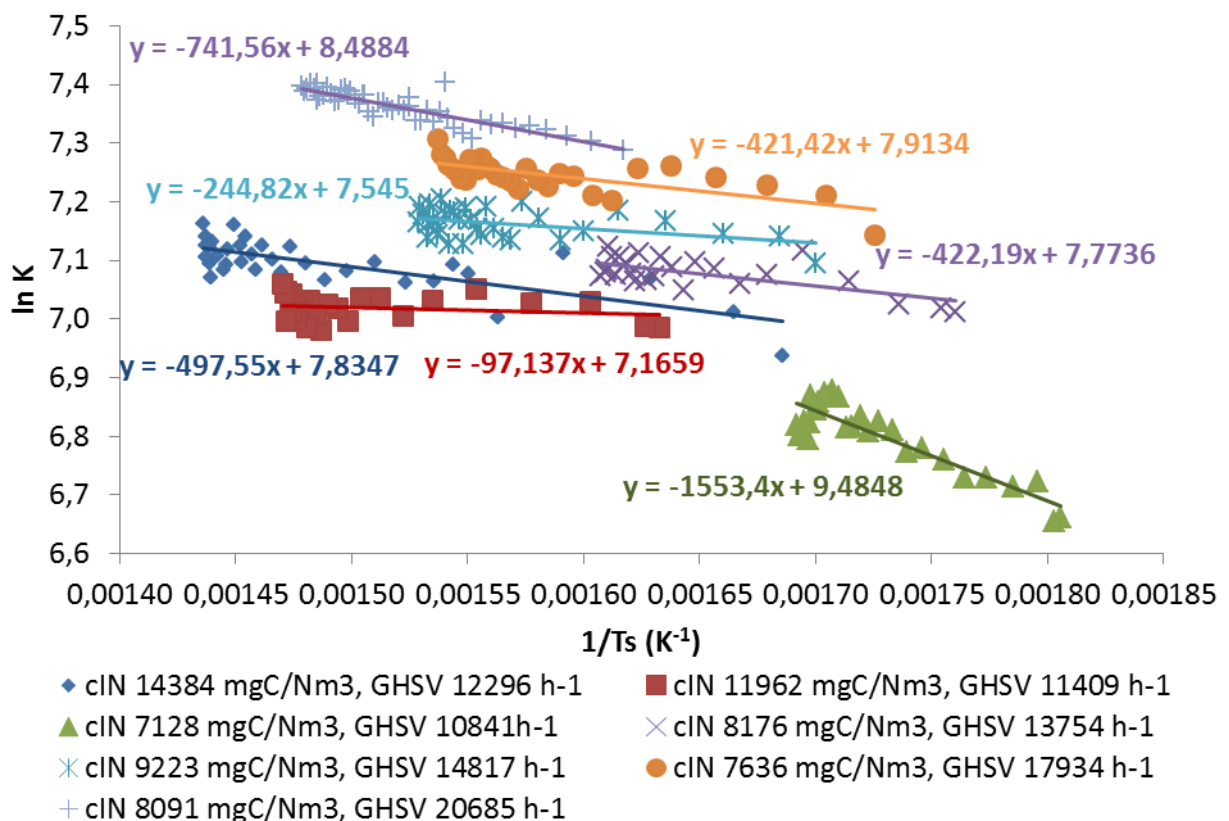
Úvodní kinetická měření probíhala na poškozeném, sypaném katalyzátoru *EnviCat VOC-5565*. Jako polutanty byly použity toluen, aceton a etanol. Každý v několika různých režimech. Výsledné grafy pro jednotlivé látky jsou na obrázcích 20, 21 a 22. Přidružené tabulky 16, 17 a 18 shrnují parametry měření, výsledné hodnoty aktivačních energií (E_a) a předexponenciálních faktorů (A). Bylo použito 0,675 kg katalytické náplně. Výsledky těchto experimentů již byly prezentovány v [37].



Obr. 20 Toluén – sypaný katalyzátor *EnviCat VOC-5565* (poškozený) [37]

Tab. 16 Toluén – výsledky kinetických měření pro EnviCat VOC-5565 [37]

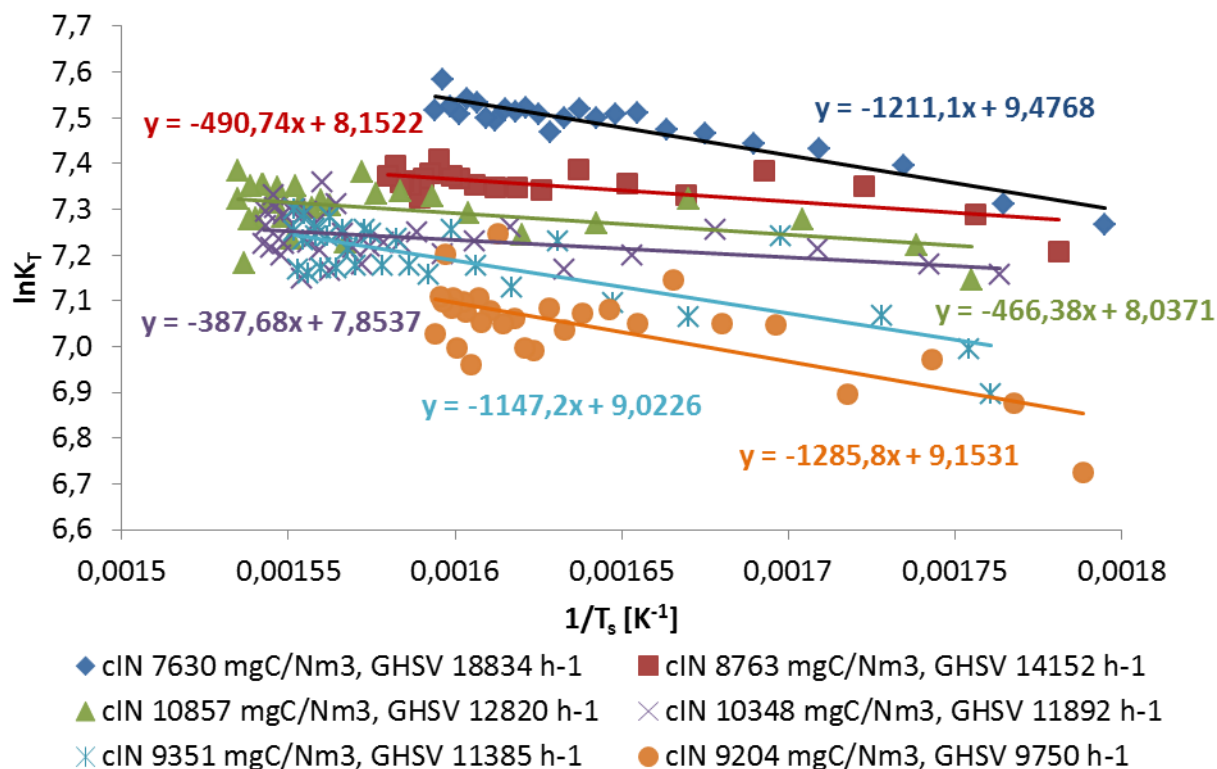
látka	nástřik VOC - čerpadlo	nástřik VOC - dle FID	nástřik VOC - dle FID	průtok spalin (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktiv. energie
	V_{VOC} [ml/h]	$V_{VOC,FID}$ [ml/h]	V_{VOC,FID^*} [mg C/m ³]	V_{sp} [m ³ /h]	$V_{VOC,sp}$ [ml/m ³]	GHSV [h ⁻¹]	A [mol/kg/s]	E_a [J/mol]
toluén	220	161	7282	17,6	9,2	15637	2,88	7646
toluén	250	230	8822	20,7	11,1	18408	2,93	7293
toluén	280	264	9401	22,2	11,9	19761	1,32	3019
toluén	200	149	6977	16,9	8,8	14979	1,41	4300
toluén	190	165	12338	10,5	15,6	9368	2,23	8189
toluén	170	142	10429	10,9	13,1	9660	1,07	4454
průměr	218	185	9208	16	12	14636	2,0	5817
směr. odch.	37	45	1833	4	2	3961	0,7	1964
IS	28	34	1358	3	2	2934	0,6	1571



Obr. 21 Aceton – sypaný katalyzátor EnviCat VOC-5565 (poškozený) [37]

Tab. 17 Aceton – výsledky kinetických měření pro EnviCat VOC-5565 [37]

látko	nástřik VOC	nástřik VOC - dle FID	nástřik VOC - dle FID	průtok spalín (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktiv. energie
	V_{VOC} [ml/h]	$V_{VOC,FID}$ [ml/h]	V_{VOC,FID^*} [mg C/m ³]	V_{sp} [m ³ /h]	$V_{VOC,sp}$ [ml/m ³]	GHSV [h ⁻¹]	A [mol/kg/s]	E_a [J/mol]
aceton	450	405	14384	13,8	29,3	12296	1,04	4137
aceton	350	309	11962	12,8	24,1	11409	0,53	808
aceton	220	181	7128	12,2	14,9	10841	5,41	12915
aceton	300	257	8176	15,5	16,6	13754	0,98	3510
aceton	350	313	9223	16,7	18,8	14817	0,78	2035
aceton	360	315	7636	20,2	15,6	17934	1,12	3504
aceton	430	383	8091	23,3	16,5	20685	2,00	6165
průměr	351	309	9514	16	19	14534	1,7	4725
směr. odch.	72	70	2473	4	5	3349	1,6	3685
IS	53	51	1832	3	4	2481	1,2	2730



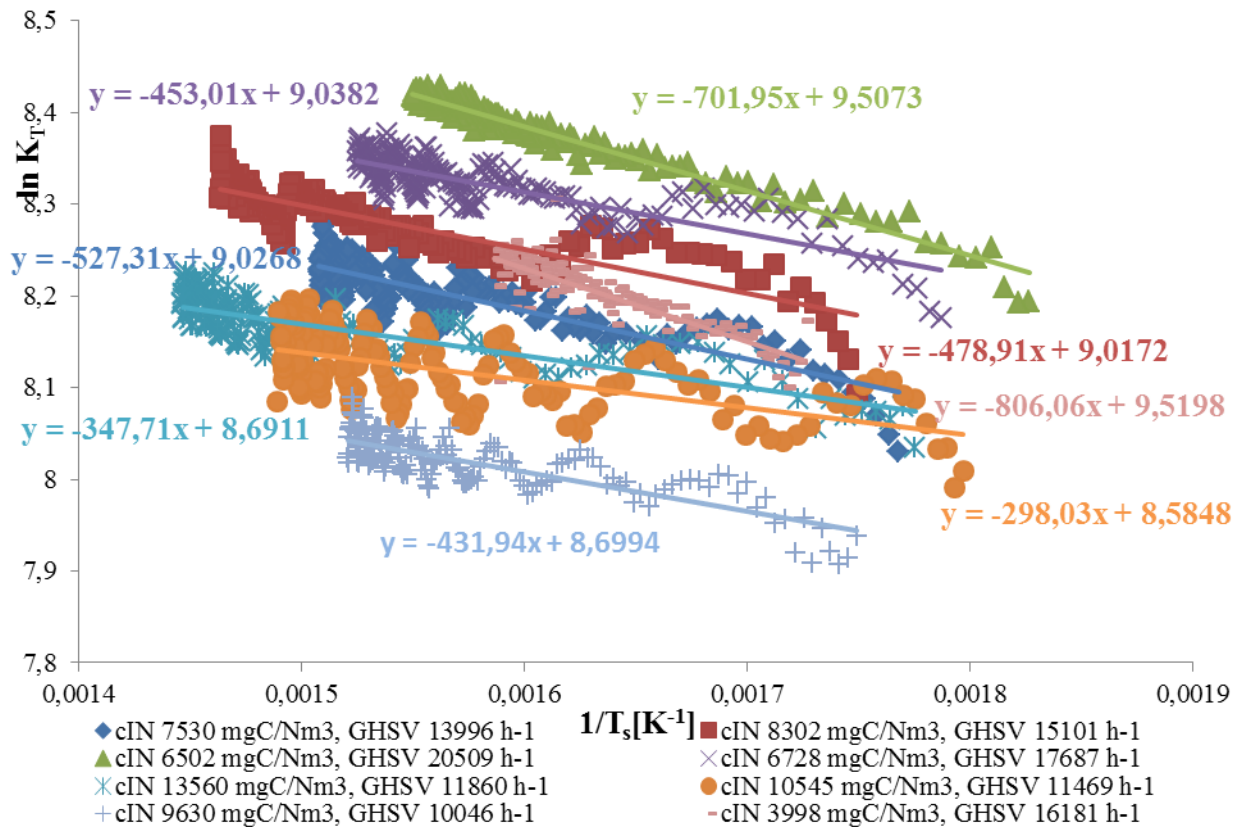
Obr. 22 Etanol – sypaný katalyzátor EnviCat VOC-5565 (poškozený) [37]

Tab. 18 Etanol – výsledky kinetických měření pro EnviCat VOC-5565 [37]

látko	nástřik VOC	nástřik VOC - dle FID	nástřik VOC - dle FID	průtok spalin (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktiv. energie
	V_{voc} [ml/h]	$V_{\text{VOC,FID}}$ [ml/h]	$V_{\text{VOC,FID}^*}$ [mg C/m _N ³]	V_{sp} [m _N ³ /h]	$V_{\text{VOC,sp}}$ [ml/m _N ³]	GHSV [h ⁻¹]	A [mol/kg/s]	E _a [J/mol]
etanol	450	390	7630	21,2	18,4	18834	5,37	10069
etanol	380	339	8763	15,9	21,3	14152	1,43	4080
etanol	400	377	10857	14,4	26,2	12820	1,27	3877
etanol	350	331	10348	13,4	24,7	11892	1,06	3223
etanol	320	294	9351	12,8	23,0	11385	3,41	9538
etanol	250	243	9204	10,9	22,2	9750	3,89	10690
průměr	358	329	9359	15	23	13139	2,7	6913
směr. odch.	63	50	1048	3	2	2877	1,8	3722
IS	50	40	838	3	2	2302	1,4	2978

Tab. 19 Toluén – výsledky kinetických měření pro EnviCat 55068

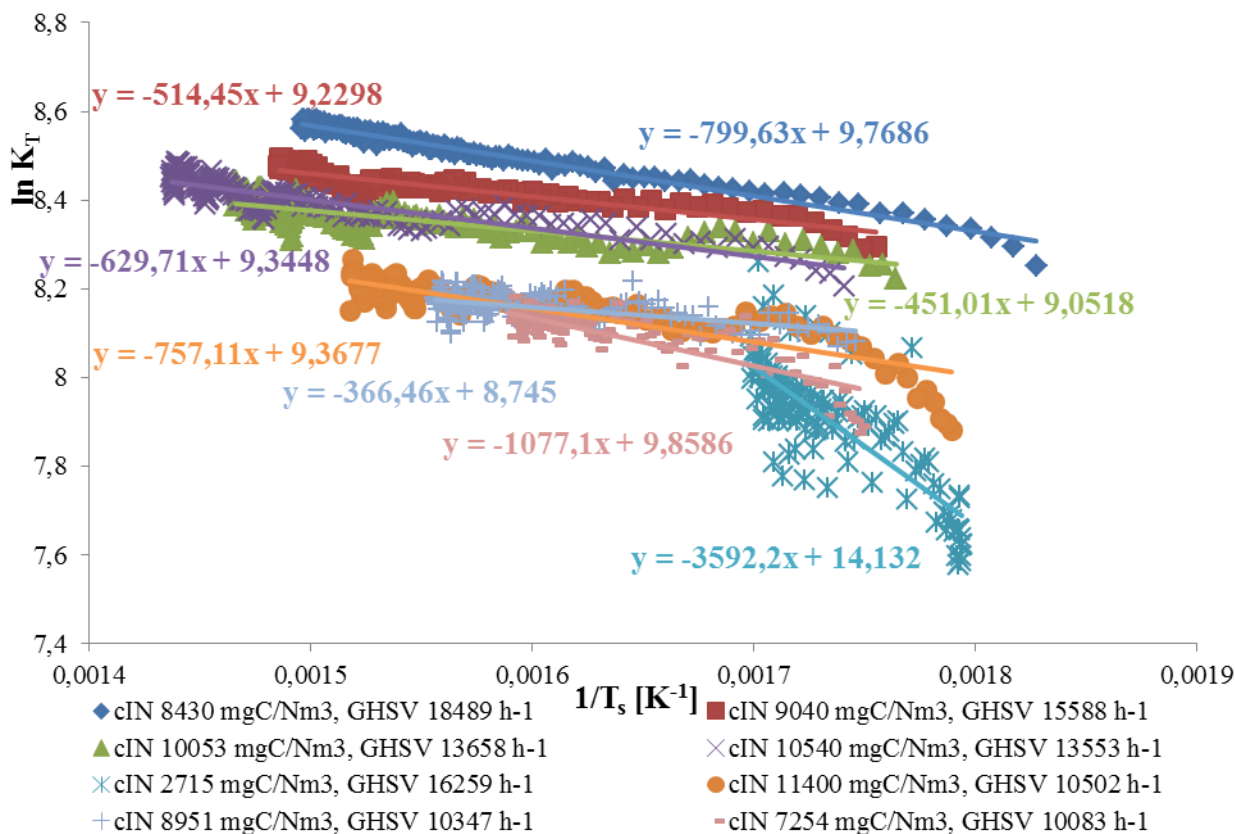
látka	nástřik VOC	nástřik VOC - dle FID	nástřik VOC - dle FID	průtok spalin (norm.)	dávkování VOC na spalinu	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktiv. energie
	V_{VOC}	$V_{\text{VOC,FID}}$	$V_{\text{VOC,FID}^*}$	V_{sp}	$V_{\text{VOC,sp}}$	GHSV	A	E_a
	[ml/h]	[ml/h]	[mg C/m _N ³]	[m _N ³ /h]	[ml/m _N ³]	[h ⁻¹]	[mol/kg/s]	[J/mol]
toluén	200	145	5964	19,2	11,8	17045	7,53	6602
toluén	220	260	11334	18,7	8,2	16615	4,29	4065
toluén	170	196	12137	15,8	7,2	9924	1,92	1242
toluén	280	268	11430	22,7	11,8	20149	4,34	2470
toluén	250	198	7889	24,3	8,2	21561	3,28	1200
toluén	200	172	7018	23,8	7,2	21078	3,56	1861
toluén	180	154	8636	17,2	8,9	15261	2,89	2186
toluén	220	222	18886	11,3	19,6	10064	2,19	2256
průměr	215	202	10412	19,1	10,4	16462	3,75	2735
směr. odch.	34	43	3832	4,1	3,9	4278	1,65	1683
IS	27	34	3066	3,3	3,1	3423	1,32	1347



Obr. 24 Aceton – sypaný katalyzátor EnviCat 55068

Tab. 20 Aceton – výsledky kinetických měření pro EnviCat 55068

látko	nástřik VOC	nástřik VOC - dle FID	nástřik VOC - dle FID	průtok spalín (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktiv. energie
	V_{VOC} [ml/h]	$V_{VOC,FID}$ [ml/h]	V_{VOC,FID^*} [mg C/m _N ³]	V_{sp} [m _N ³ /h]	$V_{VOC,sp}$ [ml/m _N ³]	GHSV [h ⁻¹]	A [mol/kg/s]	E_a [J/mol]
aceton	220	148	3998	18,2	8,1	16181	19,13	6887
aceton	300	241	7530	15,7	15,3	13996	3,43	4384
aceton	350	286	8302	17,0	16,8	15101	3,39	3982
aceton	430	329	6502	23,1	18,6	20509	5,54	5836
aceton	360	292	6728	19,9	18,1	17687	3,46	3766
aceton	450	397	13560	13,3	33,7	11860	2,45	2891
aceton	350	295	10545	12,9	27,1	11469	2,20	2478
aceton	280	239	9630	11,3	24,8	10046	2,47	3591
průměr	343	278	8349	16,4	20,3	14606	5,26	4227
směr. odch.	71	68	2722	3,7	7,4	3271	5,33	1379
IS	57	55	2178	2,9	5,9	2617	4,27	1103



Obr. 25 Etanol – sypaný katalyzátor EnviCat 55068

Tab. 21 Etanol – výsledky kinetických měření pro EnviCat 55068

látko	nástřík VOC	nástřík VOC - dle FID	nástřík VOC - dle FID	průtok spalin (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktiv. energie
	V_{VOC} [ml/h]	$V_{VOC,FID}$ [ml/h]	V_{VOC,FID^*} [mg C/m _N ³]	V_{sp} [m _N ³ /h]	$V_{VOC,sp}$ [ml/m _N ³]	GHSV [h ⁻¹]	A [mol/kg/s]	E _a [J/mol]
etanol	450	491	8430	20,8	23,6	18489	7,2	6648
etanol	400	443	9040	17,5	25,3	15588	4,2	4277
etanol	380	431	10053	15,4	28,1	13658	3,5	3750
etanol	400	449	10540	15,2	29,5	13553	4,7	5235
etanol	320	378	11400	11,8	32,0	10502	4,8	6295
etanol	250	290	8951	11,6	25,0	10347	2,6	3047
etanol	250	229	7254	11,3	20,2	10083	7,9	8955
průměr	321	356	8548	15,3	23,9	13560	5,0	5458
směr. odch.	73	88	1287	3,3	3,6	2907	1,8	1872
IS	58	70	1030	2,6	2,9	2326	1,4	1498
etanol ⁶	120	138	2715	18,3	7,5	16259	564,7	29866

Při pohledu na výsledné grafy 20 až 25 a tabulky 16 až 21, je zřejmé, že nejvyšší aktivační energie vykazují režimy s nízkým zatížením (nízkou koncentrací VOC).

Z porovnání částečně poškozeného katalyzátoru *EnviCat VOC-5565* a nového *EnviCat 55068* je zřejmé, že při podobných režimech jsou hodnoty aktivační energie nižší u nového katalyzátoru *EnviCat 55068*. Velikosti směrodatných odchylek a intervalů spolehlivosti jsou však výrazné a je nutno brát je při porovnávání v úvahu.

Podobných výsledků aktivačních energií dosahoval během svých měření na poloprovozní experimentální jednotce Koax Ing. Radek Dvořák Ph.D. v [39]. Ovšem experimentální výsledky jiných pracovišť zkoumající kinetiku katalytické oxidace VOC na mikro reaktorech jsou výrazně odlišné (42 až 88 kJ/mol pro toluen na Pt katalyzátorech), jak lze pozorovat např. v [38].

Tabulky 16 až 21 ukazují značně široké intervaly spolehlivosti pro aktivační energie i předexponované faktory. Tyto odchylky jsou způsobeny neideálním chování reaktoru. Vzhledem k jeho velikosti je nemožné dosáhnout izotermního režimu, taktéž dochází k víření a nerovnoměrné distribuci vzdušiny po celé délce trasy a hlavně v katalytickém loži. Pulzace tlakového vzduchu také ovlivňovaly výsledky experimentů.

Vzhledem k nízké praktické využitelnosti výsledků kinetických měření, bylo zvoleno nad rámec zadání diplomové práce jako vhodnější využít poloprovozní katalytickou jednotku k získání „light-off“ křivek. Které mohou být dále využity při návrhu katalytických reaktorů.

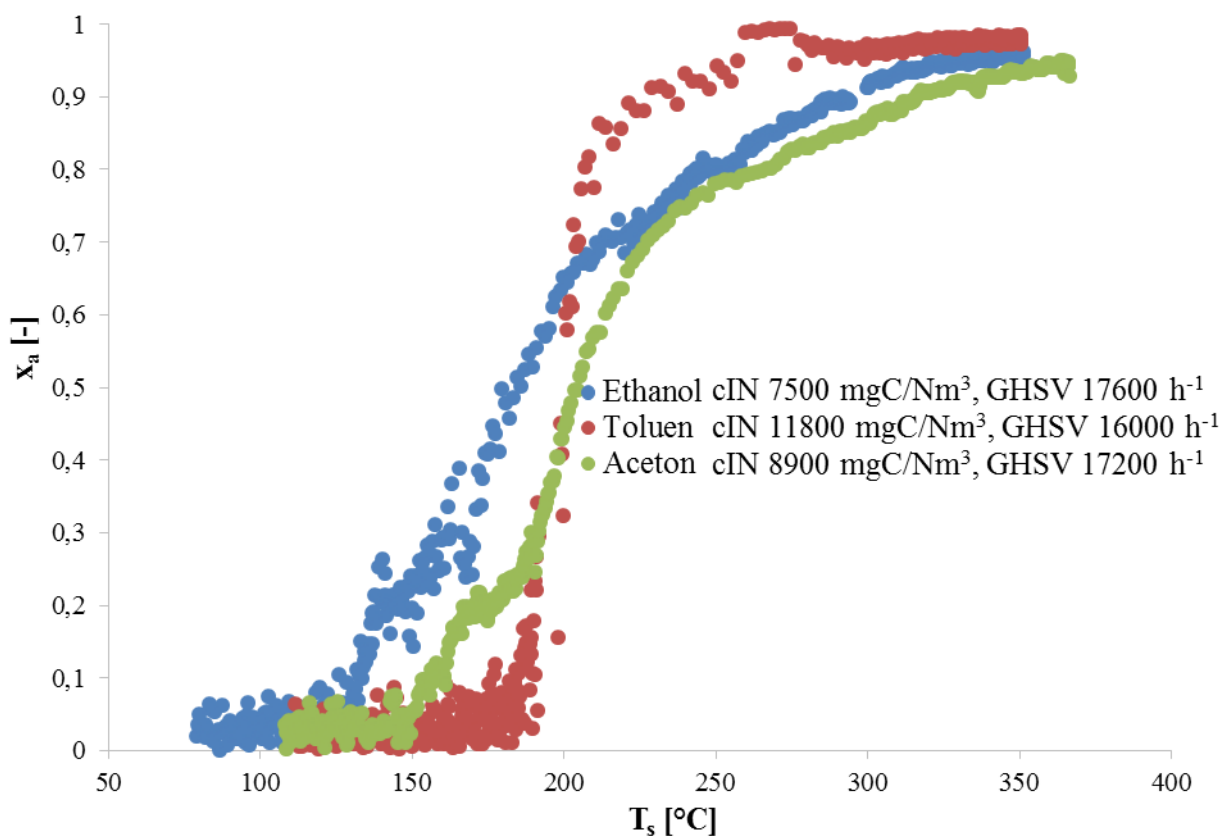
⁶ Ukázka výsledků pro velmi nízkou koncentraci VOC ve vzdušině, vzhledem k rozdílnosti tohoto režimu od ostatních nebylo měření zahrnuto do průměrovaných hodnot.

9.3 „Light-off“ křivky

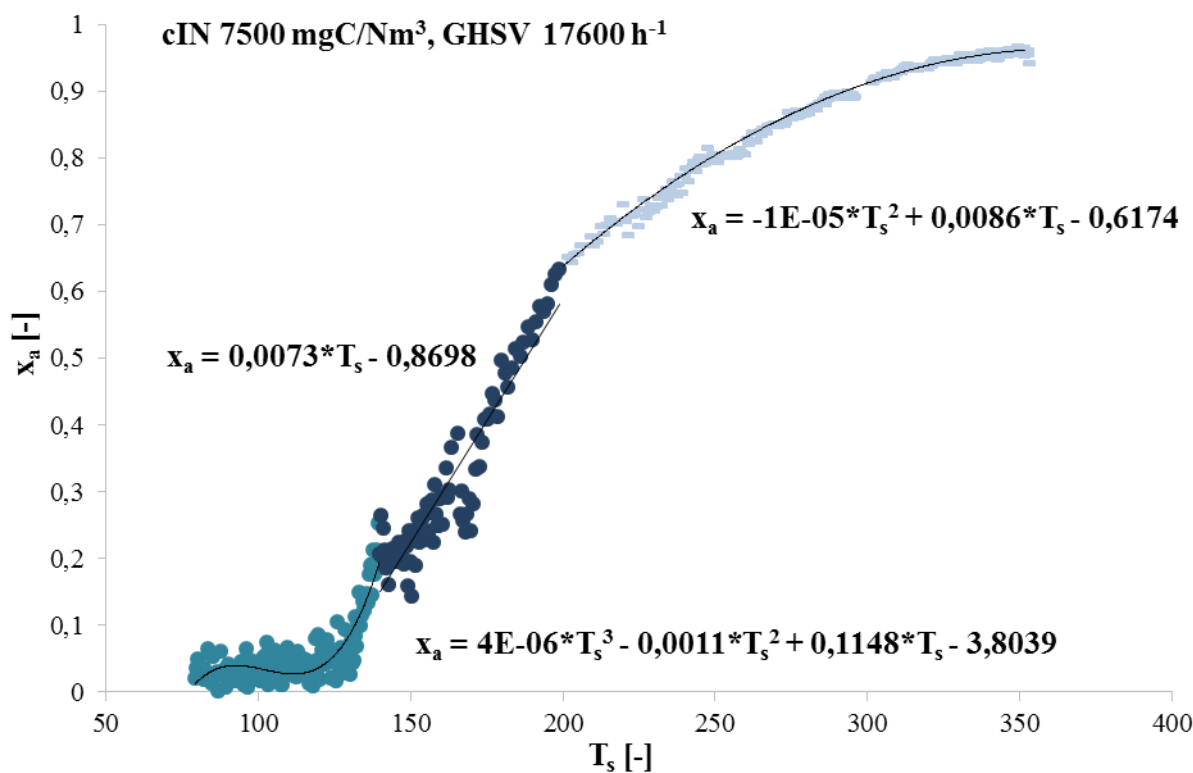
Výsledky měření „light-off“ křivek na katalyzátorech *EnviCat 55068* (sypaný) a *Purelyst PH-304* (monolitický) jsou součástí této kapitoly, stejně jako jejich vzájemné porovnání.

9.3.1 „Light-off“ křivky – sypaný katalyzátor

Byly provedeny měření „light-off“ křivek na sypaném katalyzátoru *EnviCat 55068*. Společný graf pro etanol, toluen a aceton je na obrázku 26. Následně byly tyto závislosti pro každou látku rozděleny na tři charakteristické úseky a proloženy vhodnou funkcí.



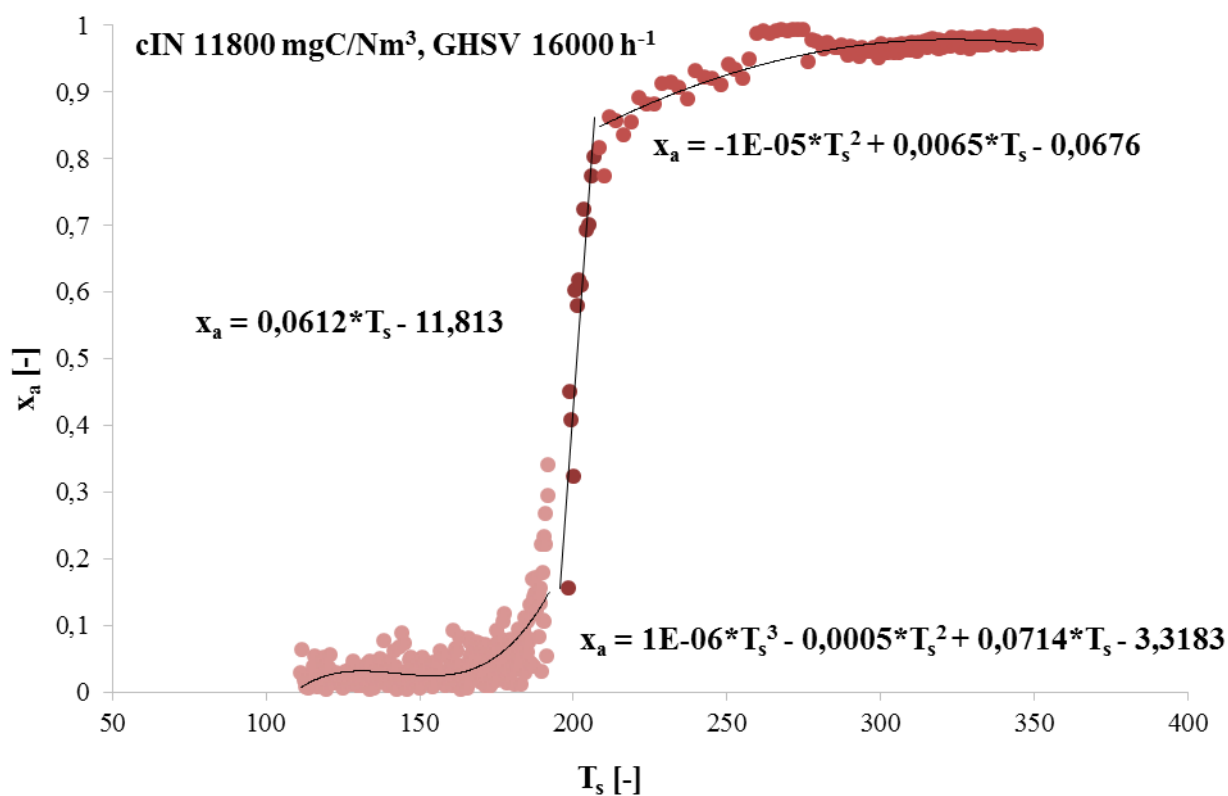
Obr. 26 „Light-off“ křivky – sypaný katalyzátor *EnviCat 55068*



Obr. 27 „Light-off“ křivka etanol - sypaný katalyzátor EnviCat 55068

Tab. 22 Etanol - rovnice popisující závislost x_a na T_s (EnviCat 55068)

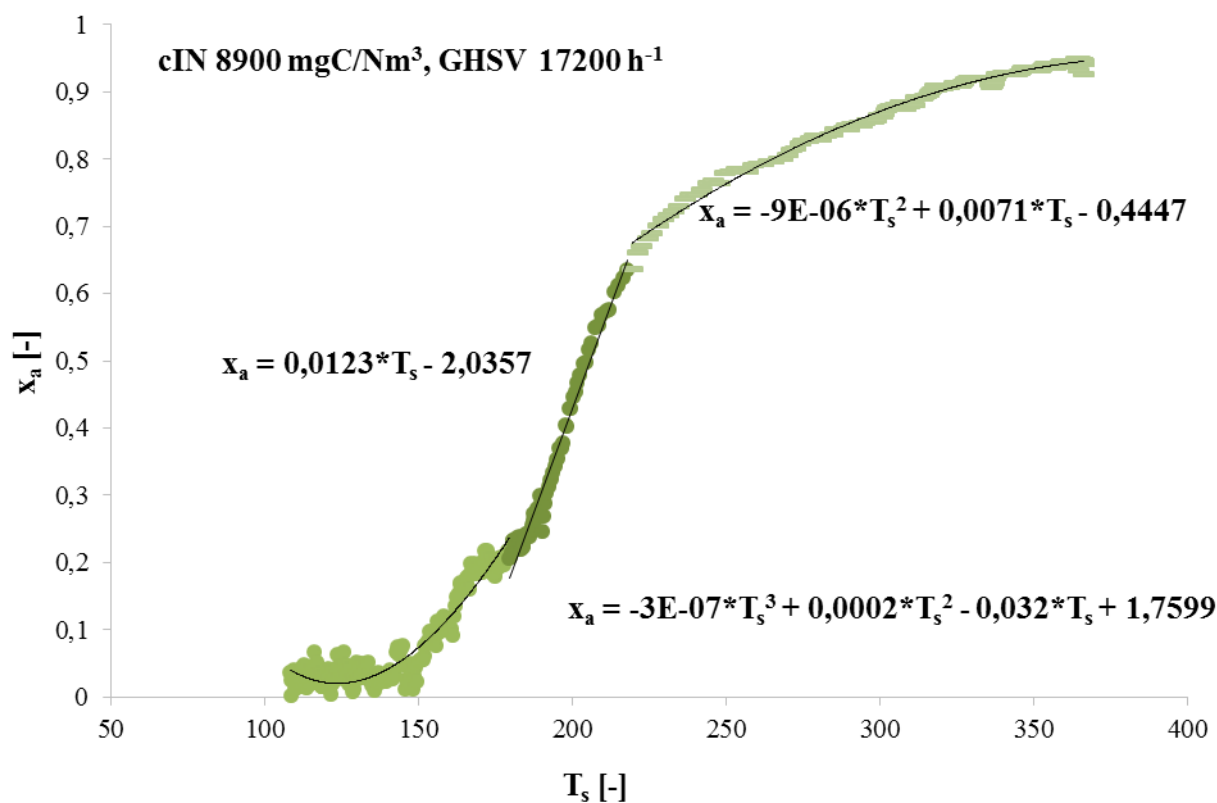
Interval [°C]	Rovnice
80 - 140	$x_a = 4 \cdot 10^{-6} \cdot T_s^3 - 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot T_s^2 + 0,1148 \cdot T_s - 3,8039$
140 - 200	$x_a = 0,0073 \cdot T_s - 0,8698$
200 +	$x_a = -1 \cdot 10^{-5} \cdot T_s^2 + 0,0086 \cdot T_s - 0,6174$



Obr. 28 „Light-off“ křivka toluen - sypaný katalyzátor EnviCat 55068

Tab. 23 Toluén - rovnice popisující závislost x_a na T_s (EnviCat 55068)

Interval [°C]	Rovnice
112 - 190	$x_a = 1 \cdot 10^{-6} \cdot T_s^3 - 5 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^2 + 0,0714 \cdot T_s - 3,3183$
190 - 210	$x_a = 0,0612 \cdot T_s - 11,813$
210 +	$x_a = -1 \cdot 10^{-5} \cdot T_s^2 + 0,0065 \cdot T_s - 0,0676$



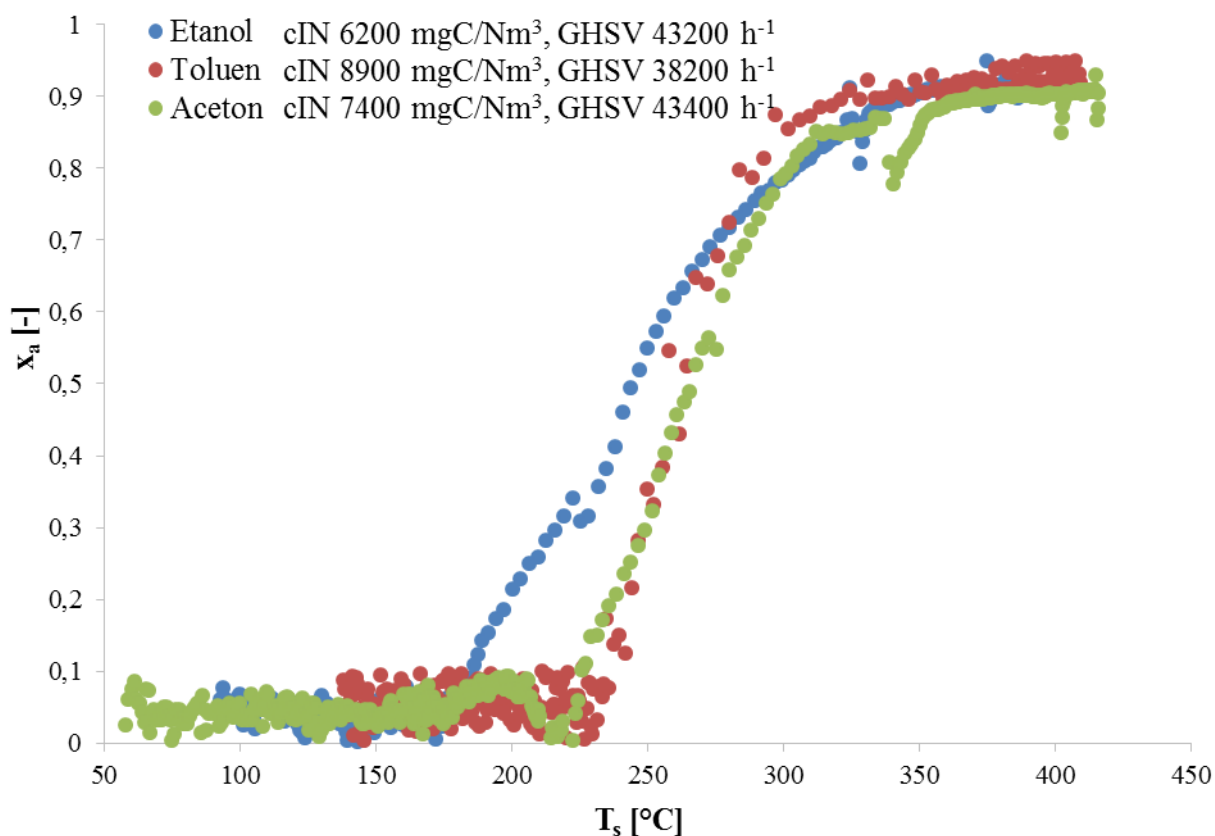
Obr. 29 „Light-off“ křivka aceton - sypaný katalyzátor EnviCat 55068

Tab. 24 Aceton - rovnice popisující závislost x_a na T_s (EnviCat 55068)

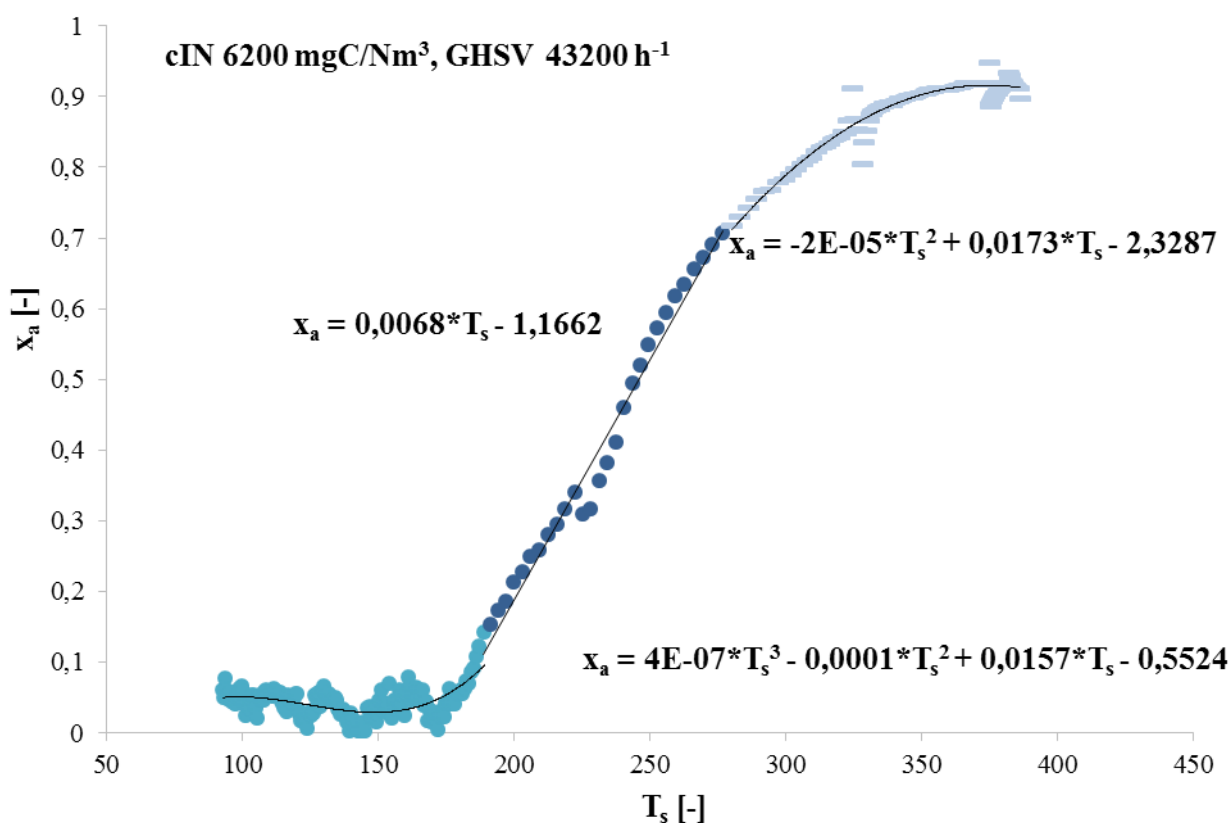
Interval [°C]	Rovnice
110 - 180	$x_a = -3 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^2 - 0,032 \cdot T_s + 1,7599$
180 - 220	$x_a = 0,0123 \cdot T_s - 2,0357$
220 +	$x_a = -9 \cdot 10^{-6} \cdot T_s^2 + 0,0071 \cdot T_s - 0,4447$

9.3.2 „Light-off“ křivky – monolitický katalyzátor

„Light-off“ křivky měřené na katalyzátoru *Purelyst PH-304* pro etanol, toluen a aceton jsou na obrázku 30. Pro metan na obrázku 34. Stejně jako v předchozím případě byly získány rovnice popisující chování látek v daném teplotním intervalu. Rovnice jsou na obrázcích 31, 32, 33, tabulky 25, 26, 27 kromě výsledných vztahů zdůrazňují také intervaly teplot, na kterých příslušné rovnice platí.



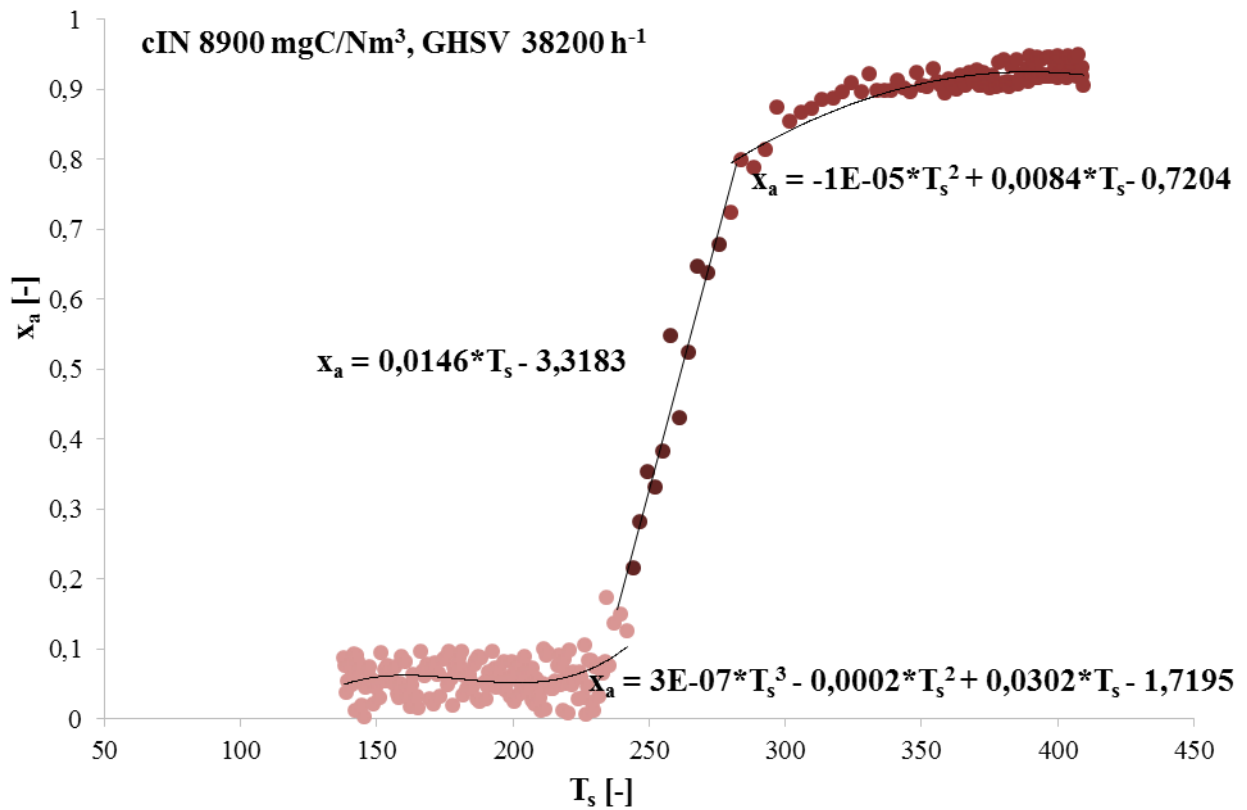
Obr. 30 „Light-off“ křivky – monolitický katalyzátor *Purelyst PH-304*



Obr. 31 „Light-off“ křivka etanol – monolitický katalyzátor Purelyst PH-304

Tab. 25 Etanol - rovnice popisující závislost x_a na T_s (Purelyst PH-304)

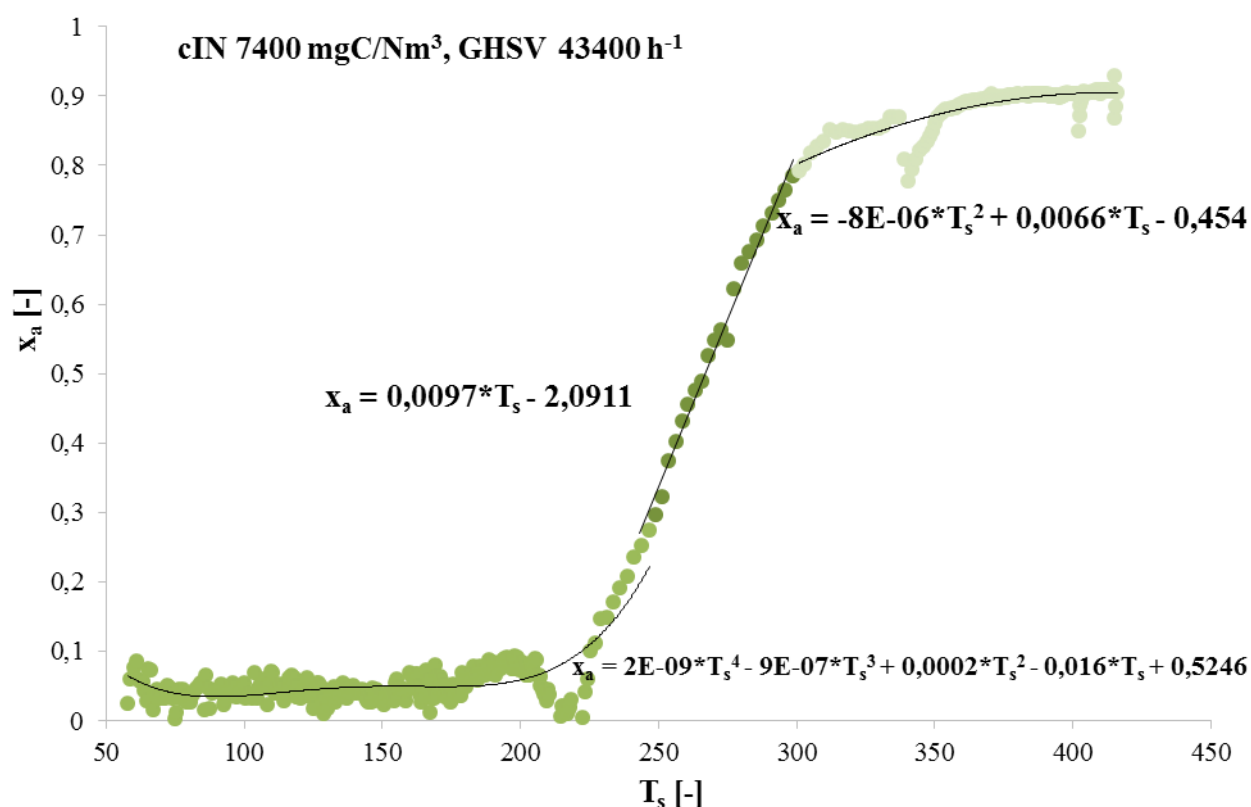
Interval [°C]	Rovnice
95 - 190	$x_a = 4 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3 - 1 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^2 + 0,0157 \cdot T_s - 0,5524$
190 - 280	$x_a = 0,0068 \cdot T_s - 1,1662$
280 +	$x_a = -2 \cdot 10^{-5} \cdot T_s^2 + 0,0173 \cdot T_s - 2,3287$



Obr. 32 „Light-off“ křivka toluen – monolitický katalyzátor Purelyst PH-304

Tab. 26 Toluén - rovnice popisující závislost x_a na T_s (Purelyst PH-304)

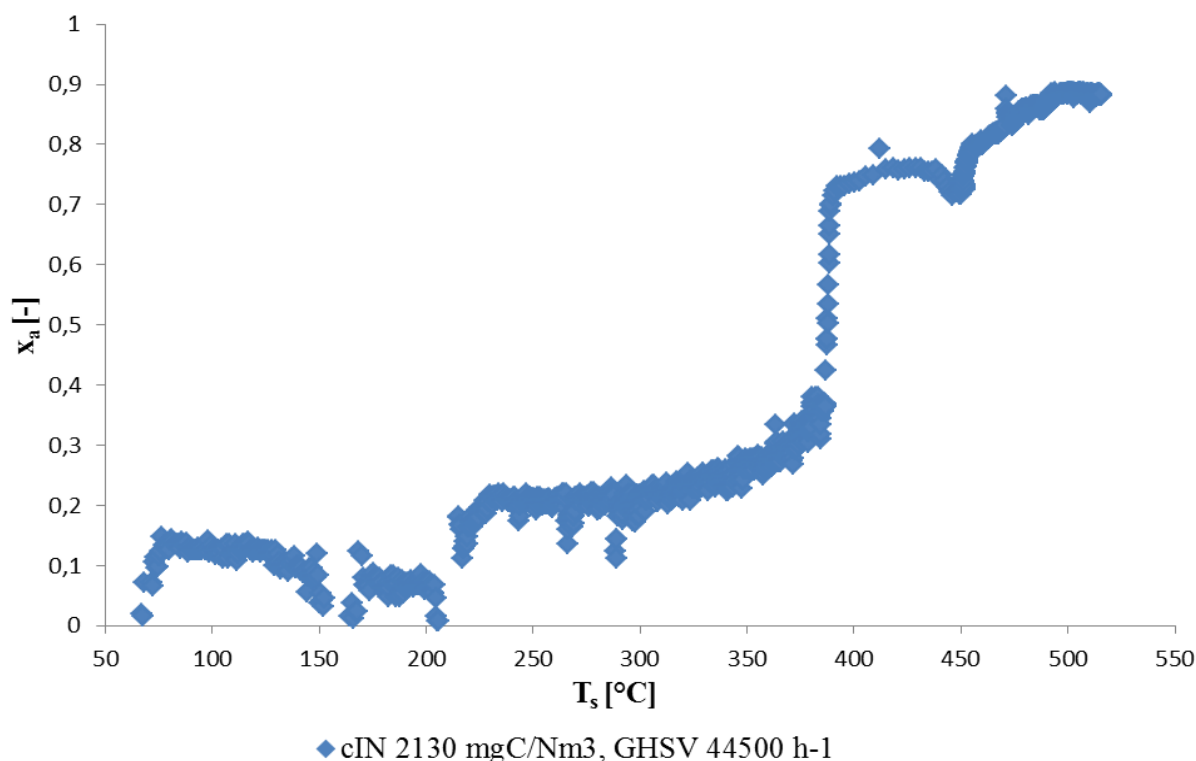
Interval [°C]	Rovnice
140 - 240	$x_a = 3 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3 - 2 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^2 + 0,0302 \cdot T_s - 1,7195$
240 - 280	$x_a = 0,0146 \cdot T_s - 3,3183$
280 +	$x_a = -1 \cdot 10^{-5} \cdot T_s^2 + 0,0084 \cdot T_s - 0,7204$



Obr. 33 „Light-off“ křivka aceton – monolitický katalyzátor Purelyst PH-304

Tab. 27 Aceton - rovnice popisující závislost x_a na T_s (Purelyst PH-304)

Interval [°C]	Rovnice
60 - 245	$x_a = 2 \cdot 10^{-9} \cdot T_s^4 - 9 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^2 - 0,016 \cdot T_s - 0,5246$
245 - 300	$x_a = 0,0097 \cdot T_s - 2,0911$
300 +	$x_a = -8 \cdot 10^{-6} \cdot T_s^2 + 0,0066 \cdot T_s - 0,454$



Obr. 34 „Light-off“ křivka metan – monolitický katalyzátor Purelyst PH-304

Z obrázků 26 a 30 je patrné, že nejnáze z VOC reaguje etanol. Nejhůře naopak aceton. Tato skutečnost je potvrzena v tabulce 28. Tabulka taktéž ukazuje, že stejných stupňů konverze bylo u sypaného katalyzátoru *Envicat 55068* dosaženo za nižších teplot než u monolitického katalyzátoru *Purelyst PH-304*. Teploty T50 a T90 v tabulce 28 byly získány pomocí rovnic uvedených v tabulkách 22, 23 a 24 pro *Envicat 55068* resp. 25, 26 a 27 pro katalyzátor *Purelyst PH-304*. Pro získání teplot T50 byly využity rovnice pro střední teplotní interval, T90 pomocí rovnic pro horní teplotní interval.

„Light-off“ křivka pro metan, naměřena pro monolitický katalyzátor *Purelyst PH-304* je na obrázku 34. Metan z použitých látek začne reagovat za nejvyšší teploty. Konverze 90 % dosahujeme až při teplotě pohybující se v blízkosti 500 °C. Teploty T50 a T90 v tabulce 28 pro metan byly odečteny pomocí obrázku 34.

Nepřesnosti měření jako například nedopal způsobující detekci FID na výstupu, nebo víření proudů ovlivňoval především měření za nižších teplot, kde byly vlivem těchto odchylek detekovány konverze od 0 do 10 %.

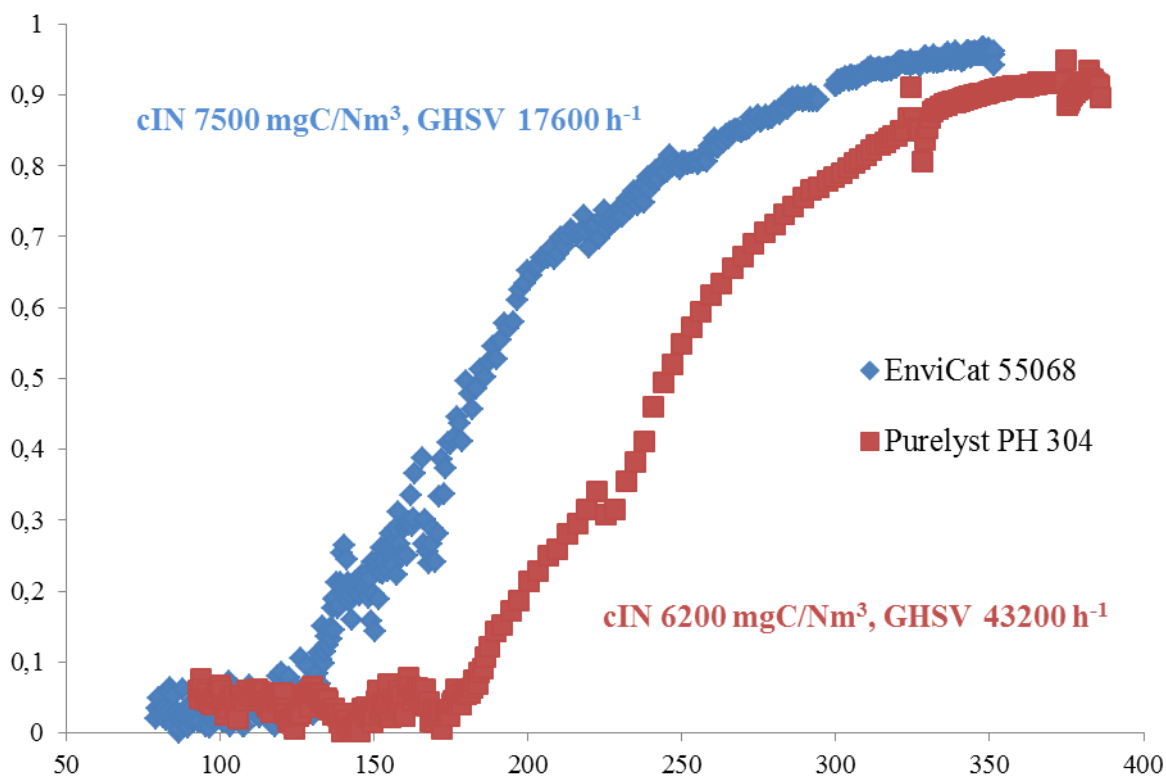
Tab. 28 Porovnání T50 a T90 pro katalyzátory EnviCat 55068 a Purelyst PH-304

		EnviCat 55068	Purelyst PH-304
Etanol	T50	188 °C	245 °C
	T90	248 °C	272 °C
Toluen	T50	201 °C	262 °C
	T90	231 °C	300 °C
Aceton	T50	206 °C	267 °C
	T90	316 °C	382 °C
Metan	T50	-	385 °C
	T90	-	500 °C

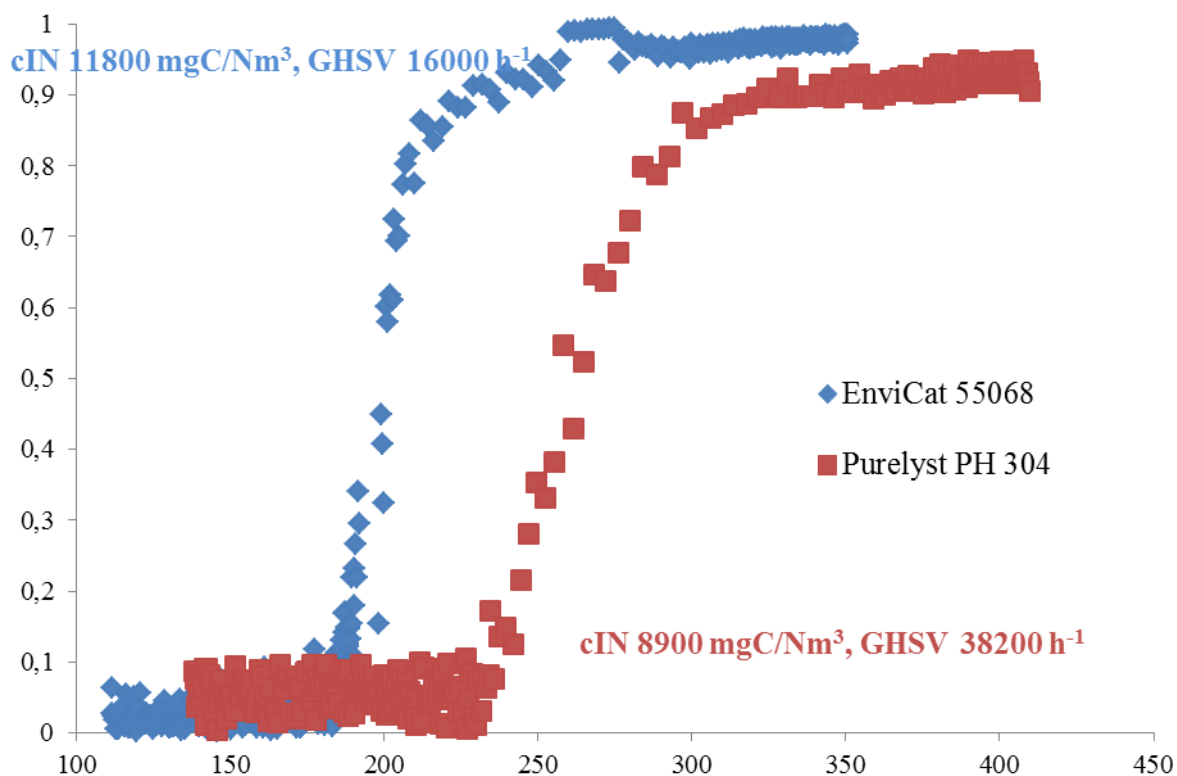
9.3.3 „Light-off“ křivky - porovnání

V této kapitole jsou přehledně zobrazena porovnání „light-off“ křivek pro látky etanol, toluen a aceton na testovaných katalyzátorech *EnviCat 55068* a *Purelyst PH-304*. Obrázky 35, 36 a 37 potvrzují závěry uvedené v předchozí kapitole o vyšší aktivitě sypaného katalyzátoru.

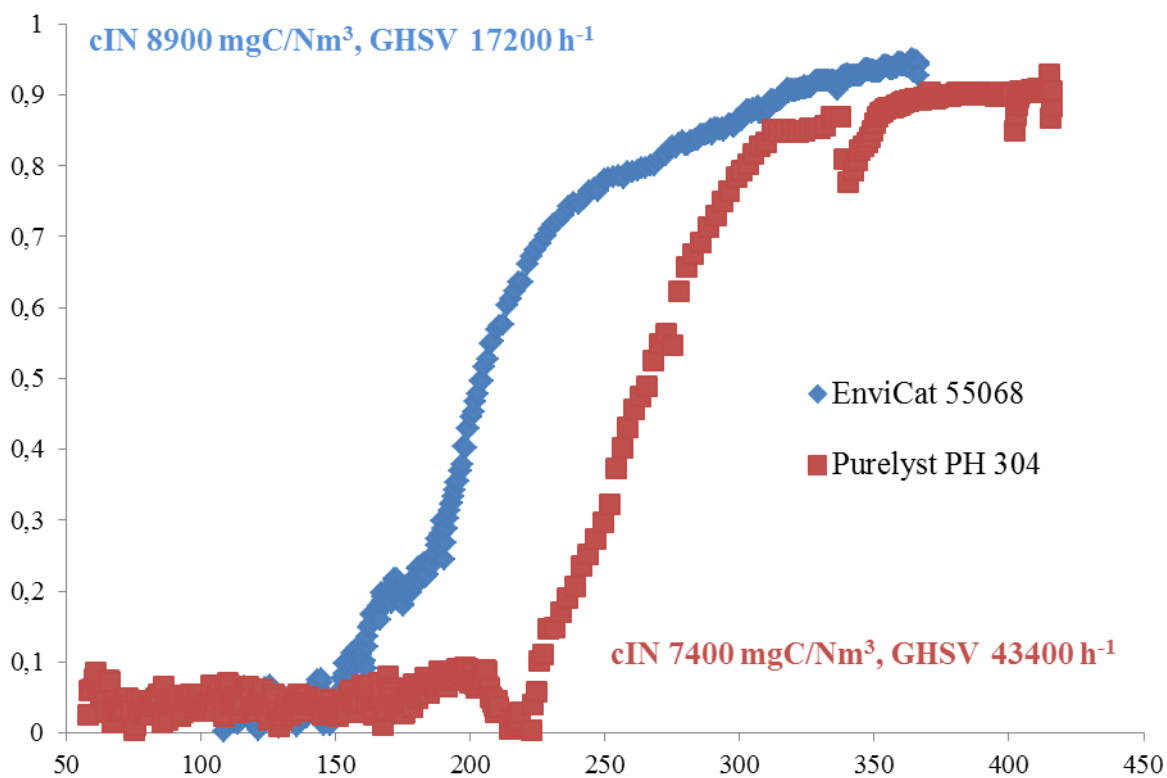
Výrazný rozdíl především ve sklonu lineární střední části lze pozorovat na závislosti křivek toluenu na obrázku 36. U všech látek lze pozorovat, že při použití katalyzátoru *EnviCat 55065* začnou probíhat oxidační reakce za nižších teplot. Obrázky 35, 36 a 37 také ukazují na podobnost tvarů křivek pro stejné látky, ale rozdílné použité katalyzátory.



Obr. 35 „Light-off“ křivka etanol – porovnání katalyzátorů



Obr. 36 „Light-off“ křivka toluen – porovnání katalyzátorů



Obr. 37 „Light-off“ křivka aceton – porovnání katalyzátorů

10 ZÁVĚR

V teoretické části této diplomové práce jsou shrnuty některé legislativní požadavky (především specifické emisní limity) na potenciální zdroje znečištění VOC. Dále jsou stručně popsány metody využívané pro snižování emisí VOC a to destruktivní (termická oxidace, katalytická filtrace a biofiltrace) i nedestruktivní metodou (absorpce, adsorpce, kondenzace a membránová separace). Podrobněji je specifikována technologie katalytické oxidace. Byly vyhledány průmyslové aplikace využívající katalytickou oxidaci v praxi. Následující kapitola byla věnována teoretickému rozboru kinetických reakcí v průtočných reaktorech.

V experimentální části byly provedeny kinetická měření na sypaném katalyzátoru *EnviCat VOC-5565*, který byl částečně poškozen předchozím použitím a na novém sypaném katalyzátoru *EnviCat 55068*. Pro vyhodnocení kinetických měření byl uvažován izotermní reaktor s pístovým tokem.

Prezentované výsledky kinetických měření jsou srovnatelné s kinetickým měřením Ing. Radka Dvořáka Ph.D. na poloprovodní jednotce Koax [39]. Výrazných odchylek ovšem výsledky kinetických měření na poloprovodní katalytické jednotce dosahují při porovnání s experimentálními kinetickými měřeními na mikro reaktorech, kde se hodnoty aktivačních energií pohybují o jeden řád výše.

Vzhledem k širokým intervalům spolehlivosti a směrodatným odchylkám získaných výsledků aktivačních energií a předexponenciálních faktorů, nelze doporučit využití dané experimentální katalytické jednotky pro kinetická měření. Šířka intervalů spolehlivosti také snižuje možnost dalšího využití naměřených dat.

Dochází k ovlivnění naměřených hodnot způsobeným velkými rozměry jednotky, nerovnoměrnostech a pulzacích tlakového vzduchu, tepelných ztrát, nerovnoměrnou distribucí toku plynu apod. což má negativní vliv na získané výsledky z naměřených dat. Ve spojitosti s masivní konstrukcí celého reaktoru lze také pozorovat odlišné výsledky v závislosti na množství kumulovaného tepla v reaktoru způsobeného předchozími experimenty.

Z porovnání experimentálně naměřených hodnot je patrné, že aktivační energie pro nový katalyzátor *EnviCat 55068* jsou nižší než u částečně poškozeného katalyzátoru *EnviCat VOC-5565* avšak je potřeba vzít v úvahu široké intervaly spolehlivosti, které toto srovnání devalvují.

Tab. 29 Porovnání kinetických parametrů pro sypané katalyzátory

		EnviCat VOC-5565	EnviCat 55068
Etanol	E_a [J/mol]	6 913	5 458
	A [mol/kg/s]	2,7	5,0
Toluen	E_a [J/mol]	5 817	2 735
	A [mol/kg/s]	2,0	3,7
Aceton	E_a [J/mol]	4 725	4 227
	A [mol/kg/s]	1,7	5,3

Nad rámec zadání diplomové práce byly proměřeny „light-off“ závislosti pro zvolené chemické látky. Z naměřených dat byly dále sestaveny rovnice popisující „light-off“ křivky. Pomocí těchto rovnic lze přesněji získat teploty T50 a T90 reprezentující aktivitu katalyzátoru. Tabulka 28 shrnuje tyto hodnoty a je z ní zřejmé, že stejného stupně konverze monolitický katalyzátor *Purelyst PH-304* dosáhne za vyšší teploty lože než sypaný *EnviCat 55068*. Pro konverzi 90 %, jsou rozdíly teplot 24 °C pro etanol, 69 °C pro toluen a 66 °C pro aceton. Tyto hodnoty reprezentují potenciál úspory tepla použitím různých katalyzátorů. Ovšem je také třeba zdůraznit, že prostorové rychlosti, které jsou pro jejich použití vhodné, se značně liší. Monolitický katalyzátor *Purelyst PH-304* je určen na prostorové rychlosti 50 000 h⁻¹, sypaný katalyzátor *EnviCat 55068* pro prostorové rychlosti 10 000 h⁻¹.

Nepřesnost měření vznikající při nižších teplotách není podstatná vzhledem k tomu, že je žádoucí provozovat tyto technologie v co nejúčinnějším režimu vysokých konverzí.

11 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ZÁKON ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší. In: *201/2012*. 2012, 69.
- [2] THE UNITED NATIONS ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE. *Protocol to the 1979 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution concerning the control of emissions of volatile organic compounds or their transboundary fluxes* [online]. [cit. 2016-02-17]. 1979, 43 s. Dostupné také z: http://www.unece.org/env/lrtap/vola_h1.html
- [3] LOSCH, Pit, Marilyne BOLTZ, Claire BERNARDON, Benoît LOUIS, Ana PALČIĆ a Valentin VALTCHEV. Impact of external surface passivation of nano-ZSM-5 zeolites in the methanol-to-olefins reaction. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2016, **509**, 30-37 [cit. 2016-02-22]. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.09.037. ISSN 0926860x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X15301708>
- [4] VYHLÁŠKA ze dne 21. listopadu 2012 o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: *415/2012*. 2012.
- [5] DUPRAT, Françoise. Light-off curve of catalytic reaction and kinetics: projekt grantové agentury ČR GA 402/05/2509. In: *Chemical Engineering Science* [online]. 2002, **57**(6), s. 901-911 [cit. 2016-05-03]. DOI: 10.1016/S0009-2509(01)00409-2. ISSN 00092509. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250901004092>
- [6] HECK, Ronald M., Robert J. FARRAUTO a Suresh T. GULATI. *Catalytic air pollution control: commercial technology*. 3rd ed. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2009. ISBN 04-702-7503-0.
- [7] ČESKÁ REPUBLIKA. Listina základních práv a svobod. In: *Sbírka zákonů*. Česká republika, 1992. Dostupné také z: <http://www.psp.cz/docs/laws/listina.html>
- [8] *Grafická ročenka* [online]. Český hydrometeorologický ústav, 2014 [cit. 2016-02-17]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/grafroc_CZ.html
- [9] TATIN, R., L. MOURA, N. DIETRICH, S. BAIG a G. HÉBRARD. Physical absorption of volatile organic compounds by spraying emulsion in a spray tower: Experiments and modelling. *Chemical Engineering Research and Design*. 2015, **104**: 409-415. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.08.030. ISSN 02638762. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026387621500341X>
- [10] EVECO BRNO, S.R.O. *Technologie ke snižování emisí: Těkavé organické sloučeniny a pachové látky* [online]. [cit. 2016-02-17]. Dostupné z: http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/filepath/prezentace/5_voc_a_pachov_ltky_fin_oplzz.pdf
- [11] Thermal Remediation Services Systems and Equipment. *Marketplace Lists* [online]. [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: http://www.marketplacelists.com/remediation/thermal_remediation_services.htm
- [12] BUSCA, G., M. BALDI, C. PISTARINO, et al. *Evaluation of V2O5–WO3–TiO2 and alternative SCR catalysts in the abatement of VOCs: the origin, evolution, and impact*

- of doi moi* [online]. In: . [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00140-6. ISBN 10.1016/S0920-5861(99)00140-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001406>
- [13] Filtration. *W. L. Gore Associates, Inc* [online]. [cit. 2016-02-17]. Dostupné z: http://www.gore.com/en_xx/products/filtration/index.html
- [14] NACKEN, Manfred, Steffen HEIDENREICH, Marius HACKEL a Georg SCHAUB. Catalytic activation of ceramic filter elements for combined particle separation, NO_x removal and VOC total oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007, **70**(1-4): 370-376. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.02.030. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337306002347>
- [15] SCHNELLE, Karl B. *Air pollution control technology handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2002, 386 s. ISBN 08-493-9588-7.
- [16] *Biofilter* [online]. [cit. 2016-02-17]. Dostupné z: <http://emis.vito.be/nl/node/19470>
- [17] *Adsorption* [online]. [cit. 2016-02-17]. Dostupné z: <http://www.chemistrylearning.com/adsorption/>
- [18] CIAHOTNÝ, Karel. *Klady a nedostatky adsorpční technologie odstraňování VOC z odpadních plynů*.
- [19] PERRY, Robert H a Don W GREEN. *Perry's chemical engineers' handbook*. 8th ed. /. New York: McGraw-Hill, c2008. ISBN 978-007-1422-949.
- [20] *POLLUTION Prevention Infohouse: Comprehensive reference collection* [online]. [cit. 2016-02-18]. Dostupné z: <http://infohouse.p2ric.org/ref/06/05796/42199/images/image95.gif>
- [21] GUPTA, Vineet K. a Nishith VERMA. Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption. *Chemical Engineering Science*. 2002, **57**(14): 2679-2696. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00158-6. ISSN 00092509. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250902001586>
- [22] BELAISSAOUI, Bouchra, Yann LE MOULLEC a Eric FAVRE. *Energy efficiency of a hybrid membrane/condensation process for VOC (Volatile Organic Compounds) recovery from air: A generic approach* [online]. In: . [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1016/j.energy.2015.12.006. ISBN 10.1016/j.energy.2015.12.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544215016485>
- [23] EDITED BY ANDRZEJ CYBULSKI, Jacob A. *Structured Catalysts and Reactors*. 2nd ed. Hoboken: CRC Press, 2005. ISBN 978-142-0028-003
- [24] BARTHOLOMEW, Calvin H. *Mechanisms of catalyst deactivation* [online]. In: . [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7. ISBN 10.1016/S0926-860X(00)00843-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X00008437>
- [25] ARANZABAL, Asier, Beñat PEREDA-AYO, M. GONZÁLEZ-MARCOS, José GONZÁLEZ-MARCOS, Rubén LÓPEZ-FONSECA a Juan GONZÁLEZ-VELASCO. State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds. In: *Chemical Papers* [online]. 2014-01-1, **68**(9), s. - [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.2478/s11696-013-0505-7. ISBN 10.1016/S0926-860X(00)00843-7. ISSN 1336-9075. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/chempap.2014.68.issue-9/s11696-013-0505-7/s11696-013-0505-7.xml>

- [26] ZHANG, Zhixiang, Zheng JIANG, Wenfeng SHANGGUAN, José GONZÁLEZ-MARCOS, Rubén LÓPEZ-FONSECA a Juan GONZÁLEZ-VELASCO. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. In: *Chemical Papers* [online]. 2014-01-1, **68**(9), s. - [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.10.040. ISBN 10.1016/j.cattod.2015.10.040. ISSN 1336-9075. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586115007087>
- [27] LEVENSPIEL, Octave. *Chemical Reaction Engineering*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1999, 668 s. 3rd ed. ISBN 0-471-25424-X.
- [28] Elvac Ekotechnika: Reference. *Elvac a.s.* [online]. [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: <https://www.elvac.eu/language/cs-cz/portfolio/ekotechnika/reference>
- [29] Reference: Technologie pro ochranu ovzduší. *ENETEX Technology* [online]. [cit. 2016-05-18]. Dostupné z: <http://www.enetextechnology.eu/reference/technologie-pro-ochranu-ovzdusi/index.html>
- [30] LEGREID, Geir, Jacob Balzani LÖÖV, Johannes STAEHELIN, Christoph HUEGLIN, Matthias HILL, Brigitte BUCHMANN, Andre S.H. PREVOT a Stefan REIMANN. Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) at an urban background site in Zürich (Europe): Seasonal variation and source allocation. *Atmospheric Environment* [online]. 2007, **41**(38), 8409-8423 [cit. 2016-05-14]. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.07.026. ISSN 13522310. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135223100700619X>
- [31] LUYBEN, William L. *Chemical reactor design and control*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2007, xvi, 419 p. ISBN 04-700-9770-1.
- [32] BÉBAR, Ladislav. *Přednášky z předmětu: Technologické linky zpracovatelského průmyslu: Principy bilancování technologických uzlů s chemickými reaktory*. 2015
- [33] *Total Hydrocarbon Analyser: Portable Flame-Ionisation-Detector FID 2010T Continuous monitoring*. Testa
- [34] *Technical Data: Catalyst for VOC Removal: EnviCat® VOC-5565*. Sud-Chemie
- [35] MATĚJOVÁ, Lenka, Pavel TOPKA, Květuše JIRÁTOVÁ a Olga ŠOLCOVÁ. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2012, **443-444**, 40-49 [cit. 2016-02-22]. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.07.018. ISSN 0926860x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X12004693>
- [36] *HT Combustion Catalyst - Thermostable to HT (950 °C)*: Puresphere Co.
- [37] BRUMMER, V.; JECHA, D.; OSIČKA, T.; LEŠTINSKÝ, P. Měření kinetiky oxidace VOC na poškozeném sypaném katalyzátoru Pt-Pd/ Al₂O₃. In *TVIP 2016*. Hustopeče: CEMC, 2016. s. 113- 1 (113-9 s.) ISBN: 978-80-85990-28- 7.
- [38] BEHAR, Siham, Noel-Andrés GÓMEZ-MENDOZA, Miguel-Ángel GÓMEZ-GARCÍA, Dariusz ŚWIERCZYŃSKI, Françoise QUIGNARD a Nathalie TANCHOUX. Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu-Mn spinels prepared via an alginate route. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2015, **504**, 203-210 [cit. 2016-02-22]. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.12.021. ISSN 0926860x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X14007728>

- [39] DVOŘÁK, Radek. *Výzkum a vývoj zařízení pro termické zpracování plynných odpadů*. Brno, 2006. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Ladislav Bébar, Csc.

12 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

symboly využívající **latinská** písmena:

Symbol	Význam	Jednotka
A	Předexponovaný faktor	$[mol/kg/s]$
C	Tepelná kapacita směsi	$[kJ/K]$
c	Koncentrace	$[kmol/m^3]$
dP	Tlaková ztráta sypaného lože	$[Pa]$
dV	Elementární objem katalyzátoru	$[m^3]$
E _a	Aktivační energie	$[J/mol]$
F	Průtok	$[m^3/s; kmol/s]$
k	Rovnovážná konstanta	$[-]$
K _T	Rychlostní konstanta	$[mol/(kg \cdot s)]$
Q	Průtok spalin	$[m^3/h; m_N^3/h]$
n	Látkové množství	$[kmol]$
R	Univerzální plynová konstanta	$[J \cdot K^{-1} \cdot kmol^{-1}]$
r	Reakční rychlost	$[kmol/(m^3s)]$
T	Teplota	$[K]$
W	Hmotnost katalyzátoru	$[kg]$
x _A	Stupeň konverze složky A	$[-]$

symboly využívající **řecká** písmena:

Symbol	Význam	Jednotka
α	Sklon přímky	$[^\circ]$
ΔH_T	Změna reakční entalpie	$[J/mol]$
ΔT_{ad}	Adiabatický ohřev	$[K]$
ΔT_r	Změna teploty reakce	$[K]$

horní indexy:

Symbol	Význam
0	Počáteční

dolní indexy:

Symbol	Význam
A	Složka A
N	Za normálních fyzikálních podmínek
s	Střední hodnota
v	Objemové

zkratky:

Zkratka	Význam
ČR	Česká republika
GHSV	(<i>Gas Hourly Space Velocity</i>) Prostorová rychlost
OVOC	(<i>Oxygenated Volatile Organic Compound</i>) kyslíkaté těkavé organické látky
ppm	(<i>Parts per million</i>) částic na jeden milion
RegKatOx	Regenerativní katalytická oxidace
RekKatOx	Rekuperativní katalytická oxidace
VOC	(<i>Volatile Organic Compound</i>) Těkavé organické látky
TOC	(<i>Total Organic Carbon</i>) Celkový organický uhlík
TZL	Tuhé znečišťující látky

13 SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 „Light-off“ křivky-deaktivace [6]</i>	12
<i>Obr. 2 Vývoj emisí VOC v ČR [8]</i>	17
<i>Obr. 3 Termická oxidace s rekuperačním výměníkem [10]</i>	19
<i>Obr. 4 Termická oxidace s regenerací [11]</i>	19
<i>Obr. 5 Katalytická filtrace [14]</i>	20
<i>Obr. 6 Biofiltrace [16]</i>	21
<i>Obr. 7 Adsorpce na aktivním uhlí [17]</i>	22
<i>Obr. 8 Kondenzace [20]</i>	24
<i>Obr. 9 Katalytická oxidace s jedním ložem a předehřevem [23]</i>	26
<i>Obr. 10 Katalytická oxidace s více loži [23]</i>	26
<i>Obr. 11 Vliv katalyzátoru na aktivační energii E_a [26]</i>	27
<i>Obr. 12 Průtočný reaktor s pístovým tokem - materiálová bilance</i>	32
<i>Obr. 13 Průtočný reaktor s pístovým tokem</i>	32
<i>Obr. 14 Znázornění závislosti $\ln k_T$ na $1/T$</i>	35
<i>Obr. 15 Zjednodušený náčrt katalytického reaktoru</i>	39
<i>Obr. 16 Katalyzátory EnviCat</i>	40
<i>Obr. 17 Katalyzátor Purelyst PH-304</i>	41
<i>Obr. 18 Clona monolitického katalyzátoru</i>	42
<i>Obr. 19 Tlaková ztráta sypaného lože</i>	46
<i>Obr. 20 Toluén – sypaný katalyzátor EnviCat VOC-5565 (poškozený) [37]</i>	47
<i>Obr. 21 Aceton – sypaný katalyzátor EnviCat VOC-5565 (poškozený) [37]</i>	48
<i>Obr. 22 Etanol – sypaný katalyzátor EnviCat VOC-5565 (poškozený) [37]</i>	49
<i>Obr. 23 Toluén – sypaný katalyzátor EnviCat 55068</i>	51
<i>Obr. 24 Aceton – sypaný katalyzátor EnviCat 55068</i>	52
<i>Obr. 25 Etanol – sypaný katalyzátor EnviCat 55068</i>	53
<i>Obr. 26 „Light-off“ křivky – sypaný katalyzátor EnviCat 55068</i>	55
<i>Obr. 27 „Light-off“ křivka etanol - sypaný katalyzátor EnviCat 55068</i>	56
<i>Obr. 28 „Light-off“ křivka toluén - sypaný katalyzátor EnviCat 55068</i>	57
<i>Obr. 29 „Light-off“ křivka aceton - sypaný katalyzátor EnviCat 55068</i>	58
<i>Obr. 30 „Light-off“ křivky – monolitický katalyzátor Purelyst PH-304</i>	59
<i>Obr. 31 „Light-off“ křivka etanol – monolitický katalyzátor Purelyst PH-304</i>	60
<i>Obr. 32 „Light-off“ křivka toluén – monolitický katalyzátor Purelyst PH-304</i>	61
<i>Obr. 33 „Light-off“ křivka aceton – monolitický katalyzátor Purelyst PH-304</i>	62
<i>Obr. 34 „Light-off“ křivka metan – monolitický katalyzátor Purelyst PH-304</i>	63
<i>Obr. 35 „Light-off“ křivka etanol – porovnání katalyzátorů</i>	64
<i>Obr. 36 „Light-off“ křivka toluén – porovnání katalyzátorů</i>	65
<i>Obr. 37 „Light-off“ křivka aceton – porovnání katalyzátorů</i>	65

14 SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Emisní limity odmašťování a čištění povrchů [4]</i>	15
<i>Tab. 2 Emisní limity chemického čištění a aplikace nátěrových hmot [4]</i>	15
<i>Tab. 3 Emisní limity automobilových nátěrů [4]</i>	16
<i>Tab. 4 Shrnutí výhod a nevýhod termické oxidace</i>	19
<i>Tab. 5 Plyny rozdělené dle jejich degradace biofiltrem [15]</i>	21
<i>Tab. 6 Přehled vybraných adsorbentů [3], [18], [19]</i>	23
<i>Tab. 7 Přehled vybraných aplikací katalytické oxidace – Elvac a.s. [28]</i>	30
<i>Tab. 8 Přehled vybraných aplikací katalytické oxidace - ENETEX Technology [29]</i>	30
<i>Tab. 9 Přehled typů chemických reaktorů [32]</i>	32
<i>Tab. 10 Rozsahy měření ABB EL3020</i>	37
<i>Tab. 11 Vlastnosti použitých chemických látek</i>	38
<i>Tab. 12 Provozní charakteristika katalyzátorů EnviCat [34]</i>	40
<i>Tab. 13 Chemické složení katalyzátoru EnviCat VOC-5565 [35]</i>	40
<i>Tab. 14 Vlastnosti katalyzátoru Purelyst PH-304 [36]</i>	41
<i>Tab. 15 Měřené hodnoty během experimentů</i>	43
<i>Tab. 16 Toluén – výsledky kinetických měření pro EnviCat VOC-5565 [37]</i>	48
<i>Tab. 17 Aceton – výsledky kinetických měření pro EnviCat VOC-5565 [37]</i>	49
<i>Tab. 18 Etanol – výsledky kinetických měření pro EnviCat VOC-5565 [37]</i>	50
<i>Tab. 19 Toluén – výsledky kinetických měření pro EnviCat 55068</i>	52
<i>Tab. 20 Aceton – výsledky kinetických měření pro EnviCat 55068</i>	53
<i>Tab. 21 Etanol – výsledky kinetických měření pro EnviCat 55068</i>	54
<i>Tab. 22 Etanol - rovnice popisující závislost x_a na T_s (EnviCat 55068)</i>	56
<i>Tab. 23 Toluén - rovnice popisující závislost x_a na T_s (EnviCat 55068)</i>	57
<i>Tab. 24 Aceton - rovnice popisující závislost x_a na T_s (EnviCat 55068)</i>	58
<i>Tab. 25 Etanol - rovnice popisující závislost x_a na T_s (Purelyst PH-304)</i>	60
<i>Tab. 26 Toluén - rovnice popisující závislost x_a na T_s (Purelyst PH-304)</i>	61
<i>Tab. 27 Aceton - rovnice popisující závislost x_a na T_s (Purelyst PH-304)</i>	62
<i>Tab. 28 Porovnání T50 a T90 pro katalyzátory EnviCat 55068 a Purelyst PH-304</i>	64
<i>Tab. 29 Porovnání kinetických parametrů pro sypané katalyzátory</i>	66

15 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1:

Technologické schéma poloprovozní katalytické jednotky

Příloha 2:

Datasheet sypaného katalyzátoru EnviCat VOC-5565

Příloha 3:

Datasheet sypaného katalyzátoru EnviCat 55068 SPH 4-6mm

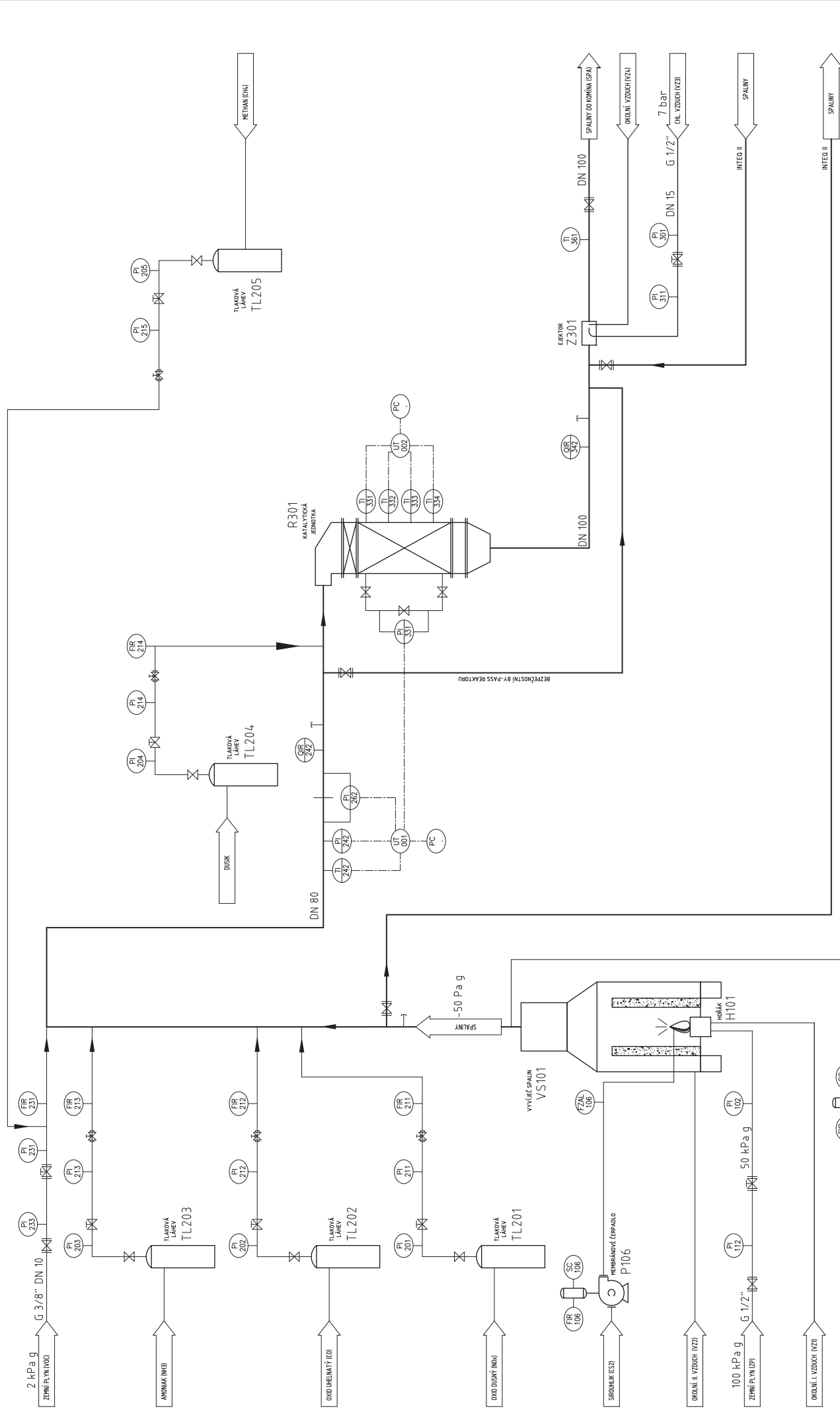
Příloha 4:

Datasheet monolitického katalyzátoru Purelyst PH-304

Zpracovaná, naměřená data jsou z rozsahových důvodů přiložena pouze na CD.

16 PŘÍLOHY

16.1 Příloha č. 1: Technologické schéma poloprovozní katalytické jednotky



Přesnost	ISO 2160-ml	Materiál	Ti.0.
Tolerovány	ISO 8015	Pelotovar	
Průměr	mm	Hrubá hmotnost	kg
Ústav procesního a ekologického inženýrství			
Vysoké učení technické v Brně - Fakulta strojírenská inženýrství			
KATALYTICKÁ JEDNOTKA			
Změna	Index	Podpis	
Navrh	Poznáma	Měřeno	
Překontroš			
Technolog			
Normalizace	Starý výřez		
Schválil	J.ČIHA	Číslo výřezu	
Datum	18.12.2002	Číslo	Úst. 1
		Číslo	Úst. 1

16.2 Příloha č. 2: Datasheet sypaného katalyzátoru EnviCat VOC-5565



Kunde: Brno University of Technology
Kunden-Ref.: "Catalyst for VOC Removal"
H+H-Ref.: PN 14478 B

Tel: +49 95 65 / 61 62 - 27
Fax +49 95 65 / 61 62 - 28

27. September 2011

Kundenangaben / Customer input

Abgasvolumenstrom / Exhaust gas flow 10.000 Nm³/h

Schadstoffe im Rohgas / Pollutants raw gas

Propane 6.110 mg/Nm³
Div. VOC acc. to inquiry 7.000 mg/Nm³
Carbon monoxide 9.500 mg/Nm³

Emissionsgrenzen / Emission limits

Gesamt NMHC / Total NM-VOC 20 mg/Nm³
Carbon monoxide 100 mg/Nm³

Auslegung Oxidationskatalysator / Design oxidation catalyst

Katalysator-Typ / Type of catalyst **EnviCat® VOC-5565**
Träger / Substrate Aluminiumoxidkugeln/alumina spheres, ø 4-6 mm
Aktive Komponenten / Active components Platin und Palladium/Platinum and Palladium

Katalysator-Temperaturen / Catalyst temperatures

Eintritt / Inlet 290 - 310 °C (start of run)
320 - 340 °C (end of run)
Exothermie ca. / Exothermic approx. 348 K
Austritt max VOC / Outlet max VOC 638 °C (auf Basis Kundenangaben / based on exhaust composition)
Austritt min / Outlet min 550 °C <-- !!!
Max Kat-Temp. / Max catalyst temp. 680 °C zulässig / allowed

Katalysator-Dimensionierung / Catalyst dimensions

Raumgeschwindigkeit / Space velocity 10.000 1/h
Katalysatorvolumen 1,000 m³
Katalysatormasse 600 kg
Lin. Geschwindigkeit / Linear velocity 0,56 Nm/s
Anströmfläche / Leading area 5,00 m²
Schütthöhe / Bulk height 200 mm

Druckverlust / Pressure drop 13 mbar

Bemerkungen / Remarks

To achieve high Propane conversion rate a high catalyst temperature has to be ensured. Therefore the CO concentration given is necessary to reach the required reaction temperature. Please take care of the MINIMUM OUTLET temperature of 550°C.

Warranty

SÜD-CHEMIE
Creating Performance Technology



**H + H Umwelt- und
Industrietechnik GmbH**

Contract-Partner of Süd-Chemie AG
D-96489 Niederfüllbach
Bergstr. 1

Customer: Brno University of Technology
Customer-Ref.: "Catalyst for VOC Removal"
H+H-Ref.: PN 14478 B

Tel: +49 95 65 / 61 62 - 27
Fax +49 95 65 / 61 62 - 28

The following warranty terms and conditions apply to the catalyst only. The customer is responsible for the proper design and construction of the catalytic system, particular the catalytic reactor.

H+H Umwelt- und Industrietechnik GmbH (H+H GmbH) guarantees compliance for VOC catalysts with regard to emission limits specified in above mentioned proposal for a maximum of **12.000 operating hours or 2 years from start up of the plant, however not longer than 2,5 years after signing the purchase contract** for the catalyst.

If the catalyst fails to meet the foregoing warranty, H+H GmbH reserves the right to inspect the plant to remedy the problem. Subsequently, H+H GmbH may either supply another catalyst batch free of charge, or may refund the original purchase price to the purchaser against the old batch. The replaced catalyst batch will only be warranted for the remainder of the originally specified time period. **Any failure of the catalyst to comply with above proposal shall be proven by and at the expense of the purchaser.**

Should purchaser claim that the supplied catalyst does not meet the emission requirement, purchaser is requested to increase the inlet temperature of the catalytic reactor by up to 50° C above the temperature specified in the above proposal. In case the catalyst then meets the emission requirement, no warranty claim can be filed. If the purchaser requests analyses of the catalytic material and the results show that H+H is not responsible for the failure, the purchaser has to take over the costs for the analyses.

This warranty and H+H GmbH's obligations thereunder shall become null and void, and H+H GmbH disclaims any warranty with respect to catalyst, if:

1. on a representative catalyst sample the maximum allowable concentrations of various catalyst poisons as specified below are higher than (calculated as element, present as element, inorganic or organic compound):

Phosphorus:	1000	ppm
Silicon:	1500	ppm
Sulfur:	700	ppm
Heavy metals:	1000	ppm

2. the oxygen content of the raw gas is lower than 2 % by vol. over the content stoichiometrically required.
3. the total amount of catalyst poisons (above mentioned poisons plus others) is higher than 4000 ppm (0,4 wt.-%).
4. the outlet temperature is higher than **680** °C.
5. aerosols, particulates and halogens have not been removed from the raw gas.

Raw gas gets in contact with the catalyst only once the minimum temperature – as stated in this proposal – has been reached. Cooling down the catalyst bed likewise is done under fresh air only.

H+H GmbH emphasises that acids may be formed when oxidising sulphur or nitrogen containing compounds, if the temperature downstream of the catalyst bed drops below the dew point of the system. H+H GmbH can not be held liable for corrosion e.g. due to the presence of acids.

The foregoing warranty and remedies are exclusive. To the fullest extent permitted by applicable law, H+H GmbH disclaims any implied warranty, including warranty of merchantability, and, any warranty of fitness for a particular purpose.

H+H GmbH will not be held liable for any incidental or consequential damages, loss of time or profits, or any inconvenience. H+H GmbH shall not be liable for any damage which is based upon negligence, breach of warranty, strict liability or any other theory of liability other than the exclusive warranty set forth in this paper. Incidental and consequential damages shall not be recoverable even if the remedies or the action provided for herein fail of their purpose.

Measurements of emission limits and their subsequent compliance or non-compliance with this warranty are only accepted when analysed with methods well defined in the start-up procedures / manuals of the catalytic oxidiser.

The information contained in leaflets, brochures etc. are the result of our research and experience. It is given in good faith, but under no circumstances does it constitute any guarantee, representation or warranty. Any responsibility and/or liability of H+H GmbH is subject to written contractual terms and conditions as agreed by H+H GmbH.

Product Data Sheet

SÜD-CHEMIE
Creating Performance Technology



Business Unit Energy and Environment

SÜD-CHEMIE AG
Waldheimer Str. 15
83052 Bruckmühl
www.sud-chemie.com

EnviCat[®] VOC-5565

High performance catalyst for the total oxidation of VOC (volatile organic compounds)

Hochleistungskatalysator zur Totaloxidation von VOC
(flüchtige organische Komponenten)

Catalyseur à grand rendement pour oxydation totale des COV
(composés organiques volatils)

Carrier: Träger / Support:	Alumina spheres Aluminiumoxidkugeln / Sphères d'alumine
Size: Größe / Dimension:	ø 4-6 mm
Active components: Aktivkomponenten / Composants actifs:	Platinum and palladium Platin und Palladium / Platine et palladium
Bulk density: Schüttdichte / Mass volumique apparente:	0,6 kg/l
Max catalyst temperature: Max Katalysatortemperatur / Température maximale du catalyseur:	680°C

On our Product Data Sheets we specify typical values, deviations are possible.

Auf unseren Produktdatenblättern geben wir typische Werte an, Abweichungen sind möglich.

Sur nos fiches des données nous spécifions des valeurs typiques, des écarts sont possibles.

Former product name:
Vorheriger Produktname / Ancien nom de ce produit:

EnviCat[®] EF2065SC

The information contained in this leaflet is the result of our research and experience. It is given in good faith, but under no circumstances does it constitute any guarantee, representation or warranty. Any responsibility and / or liability of SC-Group Companies is subject to written contractual terms and conditions as agreed by SC-Group Companies.

16.3 Příloha č. 3: Datasheet sypaného katalyzátoru EnviCat 55068 SPH 4-6mm

Catalysis & Energy

Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH
Waldheimer Str. 15
83052 Heufeld / Germany
www.clariant.com

EnviCat[®] 55068 SPH 4-6mm

High performance catalyst for the total oxidation of VOC (volatile organic compounds)

Hochleistungskatalysator zur Totaloxidation von VOC
(flüchtige organische Komponenten)

Cataliseur à grand rendement pour oxydation totale des COV
(composés organiques volatils)

Carrier: Träger / Support:	Alumina spheres Aluminiumoxidkugeln / Sphères d'alumine
Size: Größe / Dimension:	ø 4-6 mm
Active components: Aktivkomponenten / Composants actifs:	Palladium and platinum Palladium und Platin / Palladium et platine
Bulk density: Schüttdichte / Mass volumique apparente:	0,6 kg/l
Max catalyst temperature: Max Katalysatortemperatur / Température maximale du catalyseur:	680°C

On our Product Data Sheets we specify typical values, deviations are possible.

Auf unseren Produktdatenblättern geben wir typische Werte an, Abweichungen sind möglich.

Sur nos fiches des données nous spécifions des valeurs Typiques, des écarts sont possibles.

Former product name :
Vorheriger Produktname / Ancien nom de produit :

EnviCat[®] VOC 5565

The information contained in this leaflet is the result of our research and experience. It is given in good faith, but under no circumstances does it constitute any guarantee, representation or warranty. Any responsibility and / or liability of Clariant-Group Companies is subject to written contractual terms and conditions as agreed by Clariant-Group Companies.

16.4 Příloha č. 4: Datasheet monolitického katalyzátoru Purelyst PH-304

**HT Combustion Catalyst
- Thermostable to HT (950 °C) -**

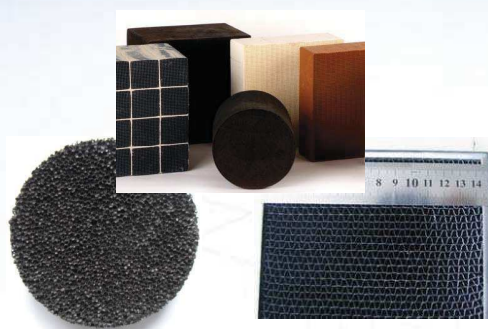
PURESPHERE CO., LTD.



Combustion Catalyst

Specification of Purelyst PH-304 series catalysts

Subject	Content
Catalyst	Purelyst PH-304
Active metal	Pt-Pd
Shape	Foam, Honeycomb
Temp. resistency	950 °C



Features

- Thermostable to 950 °C.
- High removal efficiency of bad odor, CO, CH₄, H₂, etc.
- Resistant to HCl and SO₂.
- Shape and Cell density of catalyst can be adjusted.

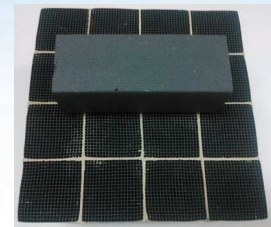
Catalyst Coated on Ceramic Honeycomb

Specification of Purelyst PH-304 catalyst

Subject	Content
Honeycomb component	Cordierite, SiC
Size	15 cm x 15 cm x 5 cm
Cell density	75, 100, 200 cells/in ²



Coated on cordierite honeycomb



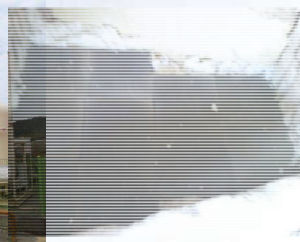
SiC honeycomb

Application

- Enhancement of bad odor removal efficiency
- Installed into RTO (regenerative thermal oxidizer)



RTO



Catalyst installed into RTO



Honeycomb catalyst
(100, 200 cells/in²)



Round honeycomb

Catalyst Coated on Cordierite Honeycomb

Cell density (cells/in ²)	75	100	200
Size (cm)	15 x 15 x 5	15 x 15 x 5	15 x 15 x 5
Number of cells	2,401 (= 49x49)	3,364 (= 58x58)	6,889 (= 83x83)
Cell pitch (mm)	3.06	2.59	1.81
Wall thickness (mm)	0.64	0.55	0.43
Opening (%)	62.5	62.2	58.3
Contact area (m ² /m ³)	1,033	1,220	1,690
Catalyst coating (g/in ²)	1.7±0.2	1.7 0.2	1.7 0.2
Weight (g)	760 50	670 50	720 50